{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1896.

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

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

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

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

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

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

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

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

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

Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1896

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

CPm9

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · URSA

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

NEUNUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. KARLSTRASSE 11

1896.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

NEUNUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BAND I.

Protokoll der Sitzung vom 13. Januar Seite 1.
» » » » 27. » » 191.
» » » » 10. Februar » 319.
» » » » 24. » » 407.
» » » » 9. März » 563.
» » » » 23. » » 757.
» » » » 13. April » 1019.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1896.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES
ORSAY

Sitzung vom 13. Januar 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Knüppel, Rostock;
Beck, Karl, Heidelberg;
Walker, Henry V., Brooklyn;
Hunicke, Prof. H. A., St. Louis;
Gully, Eugen, } Basel;
Bauer, Alexander, }
Hälssig, Fr. A., Dresden;
Coste, John H., London.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wild, Dr. Wilhelm, Luisenstr. 24, Pforzheim (durch L. Mai und D. Gerilowski);
Nolte, Rudolf, Patriotischer Weg 125, Rostock (durch B. Michaelis und R. Stoermer);
Sommer, Karl, Pharm. Institut, München (durch R. Weinland und C. Mai);
Marmier, Eduard, } Polytechnicum, { (durch G. Lunge und
Schüle, Rudolf, } Zürich { R. Gnehm);
Pissarew, Sergius, Karawannaia 9, St. Petersburg (durch Al. Wolkoff und Al. Faworsky);
Fertig, Eduard,
Mann, Hugo,
Schroeder, Richard, } Universitätslaboratorium, Jena (durch P. Duden und H. Goebel);
Riecke, Paul,

König, Heinrich, Jung, Wilhelm, Bolza, Karl, Banzenberger, Georg, Laborat. für angewandte Chemie, Erlangen (durch E. Beckmann und H. Reckleben);

Czerny, H., Sophienstr. 1, Heidelberg (durch L. Gattermann und K. Auwers);

Wrochan, Dr. Julius von, Wilmersdorferstr. 117, Charlottenburg, (durch W. Will und

Möhring, Dr. Wilhelm, Grunewaldstr. 11, Berlin W., A. Lehne);

Sachs, Franz, Theresienstr. 122, München (durch S. Gabriel und P. Ehrlich);

Wuyts, Dr. Henry, Rue verte 164, Schaerbeck bei Brüssel (durch P. de Wilde und A. Reychler);

Ortolera, Dr. Giovanni, Istituto tecnico, Lecce, Puglie (durch A. Peratoner und V. Oliveri);

Hays, Joseph A., 98 Williamstr., New York, City (durch S. Bookman und S. Gabriel);

Koch, Dr. P., Carolastr. 5, Radebeul (durch E. Burkard und Fr. Engelmann);

Albitzky, Alexius, Universität, Kasan, Russland (durch A. und M. Saytzeff);

Wolf, Dr. Fr., technolog. Gewerbemuseum, Wien IX (durch P. Friedländer und F. Tiemann);

Salomon, Dr. Alfred, Steinmetzstr. 47, Berlin W. (durch S. Gabriel und

Leupold, E., Pestalozzistr. 27a, Charlottenburg K. Stelzner);

Radziewanowski, Prof. Cornelius, Landwirthschaftliche Schule, Czernichow, Galizien (durch J. Schramm und E. von Bandrowski);

Kraus, Emil, Eidgenöss. Chemiegebäude, Zürich (durch E. Bamberger und A. Meyenberg);

Rohner, Josef, Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel (durch M. Böniger und A. Steiner);

Naegeli, Dr. E., 21 rue Valette, Paris (durch F. Tiemann und G. Lemme);

Freund, Dr. Moritz, Sedlacekgasse, Pilsen (durch P. Jacobson und G. Hostmann);

Woebling, Hans, Cöpenickerstr. 134, Berlin (durch O. Liebreich und L. Spiegel);

Boyd, Dr. D. R., Mason College, Birmingham (durch K. Auwers und P. Jacobson).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 72. (Schluss des Registers.) Breslau 1895.

742. V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 7. Aufl. Neu bearb. v. R. Anschütz. II. Bd.: Carbocyclische und heterocyclische Verbindungen. (Unter Mitwirkung von G. Schroeter.) Bonn 1896.

766. Remsen, Ira, Einleitung in das Studium der Chemie. Bearb. von Karl Seubert. 2. Aufl. Tübingen 1895.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
i. V.
W. Will.

Mittheilungen.

1. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

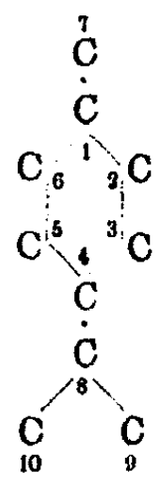
[Dreizehnte [1]) vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 2. Januar.)

Ueber Caron und Pinen.

Theoretischer Theil.

Zum leichteren Verständniss der folgenden Auseinandersetzungen schicke ich denselben eine Formel des Hexahydrocymols (Terpans) voran, bei welcher die von mir stets gebrauchte Numerirung der Kohlenstoffatome angegeben ist:



Einer der grössten Fortschritte auf dem Gebiete der Terpenchemie besteht in der Erkenntniss, dass das Hydroxyl im Terpineol

[1]) Die zwölf ersten Mittheilungen: diese Berichte **26**, 820, 2267, 2558, 2861; **27**, 436, 810, 1915, 3485; **28**, 639, 652, 1586, 2289.

nicht in 4), sondern in 8) steht. Dieselbe ist eine Frucht der Arbeiten von Wallach und G. Wagner, es gebührt aber G. Wagner das Verdienst, in einer am 22. Juni 1894 eingelaufenen Arbeit [1]) diesen Satz zuerst mit Bestimmtheit ausgesprochen zu haben. G. Wagner hat sodann in dieser und einer nachfolgenden Arbeit [2]), sowie in einer in russischer Sprache geschriebenen Abhandlung [3]), in der ich leider nur die Formeln und die Namen lesen kann, die Consequenzen daraus gezogen. Zunächst zeigte er, dass im Limonen die Doppelbindung in der Stellung 8, 9 befindlich sein muss, weil nach meinen Untersuchungen die Stellung 4, 8, welche sonst auch noch möglich wäre, dem Terpinolen zukommt, und leitete ferner von demselben Gesichtspunkt aus neue Formeln für das Carvon, Dihydrocarvon, Caron und Pinen ab. Tiemann und Semmler haben darauf vor Kurzem in einer Reihe von Abhandlungen den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Wagner'schen Formeln in Betreff des Terpineols, Terpins, Limonens, Carvons und Dihydrocarvons beigebracht, fanden aber die Pinenformel desselben nicht in Uebereinstimmung mit ihren Experimentaluntersuchungen.

Ich werde nun im Folgenden zeigen, dass sich das Pinen im Gegensatz zu den Versuchen der genannten Forscher bei der Oxydation genau so verhält, wie man es nach der Wagner'schen Formel erwarten sollte, und ferner, dass auch das Caron in seinem Verhalten am besten mit der von diesem Autor aufgestellten Formel übereinstimmt. Es gebührt daher Hrn. G. Wagner meiner Ansicht nach das Verdienst, zuerst richtige Formeln für die Glieder der Terpen- und Pinengruppe aufgestellt zu haben, wenn auch das hierfür nothwendige Material grösstentheils von anderen Händen herbeigeschafft worden ist.

Aus der neuen Theorie ergiebt sich, dass beinahe alle von mir aufgestellten Formeln unrichtig sind, mit Ausnahme der der Terpinolengruppe. Ferner wird, wie schon G. Wagner [4]) bemerkt hat, meine Behauptung, die Activität des Limonens stimme nicht mit der van t' Hoff'schen Regel überein, hinfällig. Dagegen bleibt die Theorie der cis-trans-Isomerie für das Terpin und verwandte Substanzen bestehen.

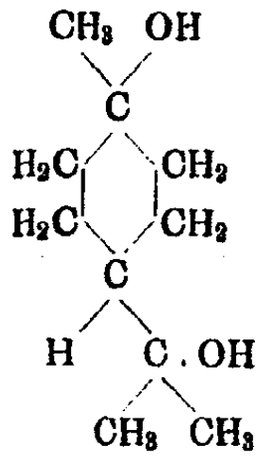
Zunächst ist nämlich das Hexahydrocymol selbst und alle gesättigten Derivate desselben dieser Isomerie fähig, und zweitens sind bei der Vertretung des in 1) befindlichen Hydroxyls durch ein Halogenatom oder umgekehrt alle Bedingungen erfüllt, welche ich für den Uebergang der cis- in die trans-Modification und umgekehrt

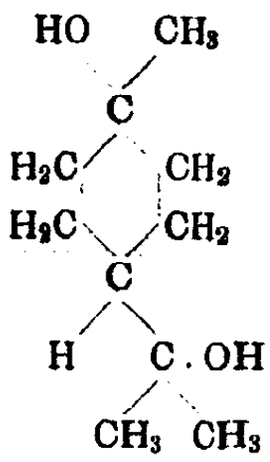
---

[1]) Diese Berichte 27, 1652.
[2]) Diese Berichte 27, 2270.
[3]) Warschau, 1894.
[4]) Diese Berichte 27, 1653.

als erforderlich hingestellt habe, nämlich, dass an demjenigen Kohlenstoffatom des Ringes, welches die eine Seitenkette trägt, eine Substitution stattfindet. In der Abhandlung über die Hydroterephtalsäuren [1]) heisst es: »Ferner wird durch eine jede Substitution, welche an einem solchen Kohlenstoffatom vorgenommen wird, die eine Form in die andere übergeführt, immer aber nur zum Theil«.

Die Formeln des cis- und des trans-Terpins gestalten sich jetzt folgendermaassen:





Der einzige Unterschied zwischen der älteren und der neueren Theorie ist der, dass bei dieser nur die Methylgruppe, bei jener dagegen beide Seitenketten beweglich erscheinen.

Verhältniss des Carons zum Pinen.

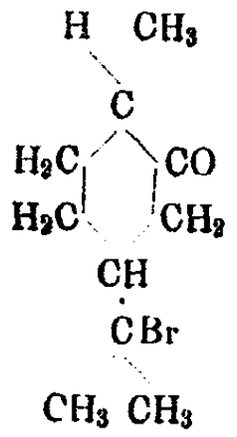
Das Pinen enthält, wie die Addition von Nitrosochlorid zeigt, eine Doppelbindung und ferner einen sprengbaren Ring, wie aus der Bildung des Dipentendihydrochlorids hervorgeht. Da nun das Caron einen ähnlichen sprengbaren Ring, aber keine Doppelbindung enthält, habe ich zunächst die Vorgänge bei der Sprengung des Ringes im Caron eingehender untersucht, um dadurch Anhaltspunkte für das Studium des Pinens zu gewinnen.

Oeffnung und Schliessung des Ringes in der Carongruppe.

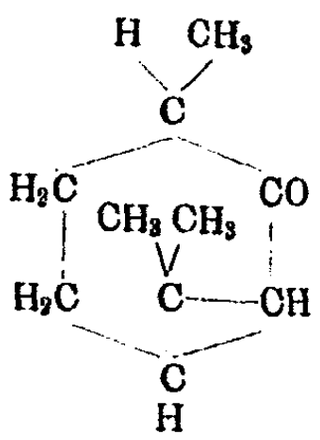
Das Caron entsteht durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Hydrobromdihydrocarvon. Wenn das Brom in letzterem die Stellung 8) einnimmt, so erscheint es am wahrscheinlichsten, dass dabei ein Trimethylenring gebildet wird, weil nach den Beobachtungen von Claisen und anderen das der Ketongruppe zunächstliegende Kohlenstoffatom der Kohlenstoffcondensation am leichtesten zugänglich ist, und weil der in 1) befindliche der Ketongruppe benachbarte tertiäre Wasserstoff im Caron unverändert enthalten ist. Demnach muss die

[1]) Ann. d. Chem. 245, 134.

Bildung des Carons nach dem Vorgange von G. Wagner [1]) folgendermaassen formulirt werden:



Hydrobromdihydrocarvon

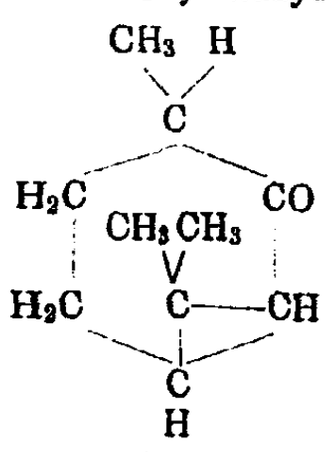


Caron.

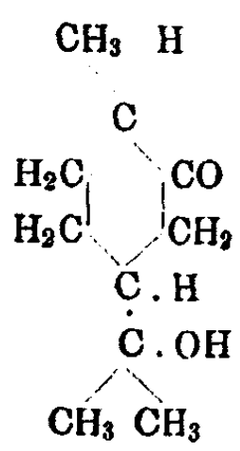
Ich habe diese Formel auch schon aufgestellt [2]), aber eine andere vorgezogen und dabei gesagt: »Wenn man die oben gegebene Beweisführung für die Stellung 4) des Bromatoms im Hydrobromdihydrocarvon als gelungen betrachtet, so wird man auch den Beweis der Richtigkeit dieser Formel für das Caron als bindend betrachten müssen«. Ferner: »Wenn man von der doppelten Bindung $\Delta^{8,9}$ absieht, welche bisher in diesem Gebiete noch nicht nachgewiesen werden konnte«. Seitdem Tiemann und Semmler für das Dihydrocarvon diesen Nachweis geführt haben, ist meine Beweisführung selbstverständlich hinfällig geworden.

Sprengung des Trimethylenringes im Caron durch Aufnahme von Wasser.

Bromwasserstoff addirt sich mit Leichtigkeit zu Caron und giebt das Hydrobromdihydrocarvon [3]), die Muttersubstanz des Carons, sodass hierbei also die einfache Bindung zwischen dem dritten und achten Kohlenstoffatom gelöst wird. In entsprechender Weise wirkt verdünnte Schwefelsäure in der Kälte unter Addition von Wasser und Bildung von einem Oxytetrahydrocarvon:



Caron

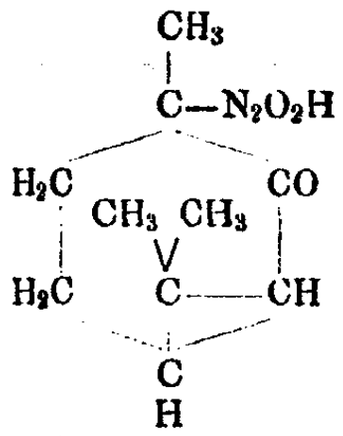


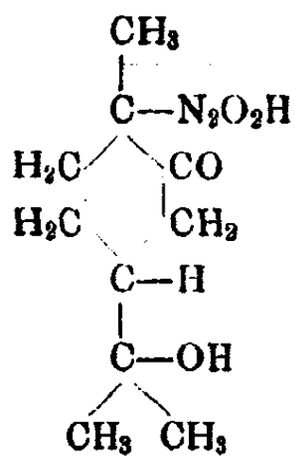
Terpan-8-ol-2-on.

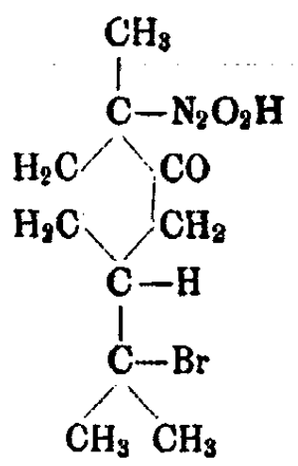
[1]) Russische Abhandlung S. 39.
[2]) Diese Berichte 28, 1598.
[3]) Diese Berichte 27, 1920.

Die Bisnitrosoverbindungen des Carons verhalten sich dementsprechend. So ist schon [1]) gezeigt worden, dass das Bisnitrosocaron durch Salzsäure in Caronbisnitrosylsäure und Dichlortetrahydrocarvon gespalten wird, welches nach der neuen Theorie das eine Chloratom in der 8)-Stellung enthalten muss.

Beim Kochen mit Wasser nimmt die Caronbisnitrosylsäure unter Sprengung des Ringes die Elemente des Wassers auf und giebt die Bisnitrosylsäure des Terpanolons, genau so wie das Caron bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Terpanolon liefert. Diese Bisnitrosylsäure liefert mit Bromwasserstoff eine in 8) gebromte Bisnitrosylsäure des Tetrahydrocarvons, und diese führt durch Behandlung mit alkoholischem Kali wieder zur Bisnitrosylsäure des Carons zurück.







Der Umstand, dass die am achten Kohlenstoffatom gebromte Bisnitrosylsäure so leicht wieder zum Caron zurückführt, machte es wahrscheinlich, dass auch das Sprengungsproduct des Bisnitrosocarons mit Salzsäure, welches die beiden Halogenatome in denselben Stellungen 1.8 enthält, bei der Behandlung mit Kali ein Caronderivat geben würde. Dies hat sich auch bestätigt, indem dabei unter gleichzeitigem Ersatz des in 1) befindlichen Chloratoms durch Hydroxyl ein Oxycaron gebildet wurde, welches schon beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysirt und in einen prächtig krystallisirenden Körper verwandelt wurde, den ich für das Keton des Terpins halte, ebenso wie das ursprüngliche Dichlorid als das Keton des Dipentendihydrochlorids aufgefasst werden kann.

Das Oxycaron wird durch Salzsäure in das ursprüngliche Dichlorid zurückgeführt; wenn das Ketoterpin dasselbe Verhalten zeigt, was nach vorläufigen Versuchen wahrscheinlich ist, so würde damit auf das Strengste bewiesen sein, dass beide Hydroxyle in der durch Hydrolyse gesprengten Verbindung tertiär sind, woraus folgt, dass das eine die Stellung 1) einnimmt und nicht etwa die Stellung 3).

---

[1]) Diese Berichte 28, 642, 1595.

Man könnte nämlich bei der neuen Caronformel, welche zwei tertiäre Wasserstoffatome neben der Ketongruppe enthält, auf den Gedanken kommen, dass die Bisnitrosogruppe im Caron an das dritte Kohlenstoffatom gebunden wäre, woraus weiter folgen würde, dass auch das eine Chloratom im Dichlorid die Stellung 3) einnehmen müsste.

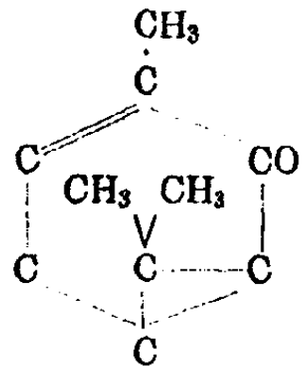
Die Untersuchung des Oxycarons ist übrigens noch nicht beendigt, soll aber sofort weitergeführt werden.

Oxydation des Carons und des Eucarvons mittels Permanganat.

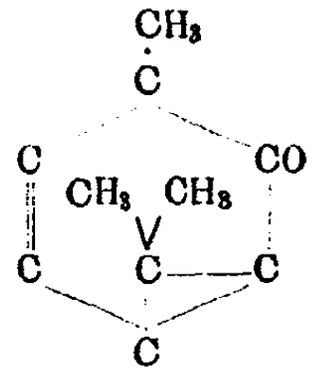
Die Oxydationsversuche wurden in der Erwartung unternommen, Säuren mit dem Trimethylenring zu erhalten. Derartige Verbindungen konnten indessen bis jetzt unter den Oxydationsproducten nicht nachgewiesen werden. Caron lieferte z. B. bei der Behandlung mit Permanganat eine Säure, deren Constitution bis jetzt nicht ermittelt werden konnte.

Da das Caron wegen seiner grossen Beständigkeit bei Wasserbadtemperatur oxydirt werden musste, wurde Eucarvon der Oxydation unterworfen, welches möglicher Weise neben einer doppelten Bindung den Caronring enthält. Uebrigens ist die Bildung des Eucarvons aus dem Hydrobromcarvon offenbar keine einfache Reaction, da, wenn dies der Fall wäre, das Eucarvon die Formel I besitzen und mit Chlorwasserstoff behandelt Hydrochlorcarvon zurückbilden müsste, wie Caron unter den gleichen Umständen Hydrochlordihydrocarvon liefert, was nicht der Fall ist. Es findet daher bei der Eucarvonbildung entweder eine Wanderung der doppelten Bindung statt, etwa im Sinne der Formel II oder es gehört dieser Körper überhaupt nicht der Carongruppe an:

I)



II)



Es entstand nun bei der Oxydation des Eucarvons mit Permanganat in reichlicher Menge die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure, sodass man, die Richtigkeit der Formel II vorausgesetzt, annehmen muss, dass die Bindung zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom gesprengt worden ist. Weitergehende Schlüsse aus dieser Reaction zu ziehen scheint mir indessen verfrüht.

Eine auf die Bildung von Hydrochlorcarvoxim gegründete neue Untersuchungsmethode, welche gestattet nachzuweisen, dass Carvon, Limonen, Terpineol, Pinen, Nitrosopinen und Isocarvoxim *einer* natürlichen Familie angehören.

Das Pinen enthält eine doppelte Bindung, welche ohne Umlagerung gesättigt werden kann, da Wallach gezeigt hat, dass das Pinennitrosochlorid bei der Abspaltung des Nitrosochlorids wieder Pinen regenerirt. Ausserdem ist in diesem Kohlenwasserstoff aber noch ein Ring vorhanden, welcher gesprengt werden kann unter Aufnahme von Halogenwasserstoff bei der Bildung von Dipentendihydrochlorid, oder unter Aufnahme von Wasser bei der Ueberführung in Terpineol oder in Terpin. Vergleicht man nun diese Sprengungen des Ringes im Pinen mit denen im Caron, so ergiebt sich, dass dieselben in Bezug auf Sprengung durch Halogenwasserstoff und durch Wasser genau in demselben Sinne verlaufen wie beim Caron, und auch genau zu den entsprechenden Körpern führen, dass jedoch die Lösung des Ringes schwieriger erfolgt als beim Caron. In Uebereinstimmung hiermit gelingt es denn auch, wie weiter unten gezeigt werden wird, den dem Pinen eigenthümlichen Ring bei der Oxydation intact zu erhalten, während der des Carons gesprengt wird.

Bei der Erklärung der mit der Sprengung des Ringes im Pinen mittels feuchter Salzsäure verbundenen Vorgänge begegnet man der Schwierigkeit, dass neben dem Dipentendihydrochlorid immer künstlicher Campher gebildet wird, so dass man im Zweifel bleiben kann, ob diese Sprengung eine einfache, oder mit Umlagerungen im Molekül verbunden ist. Dieser Umstand verleiht der Auffassung Tiemann's eine gewisse Berechtigung, welcher die Bildung des Dipentendihydrochlorids einer Umlagerung zuschreibt.

Um diese Unsicherheit zu beseitigen, habe ich folgende Ueberlegung angestellt:

»Es ist anzunehmen, dass die doppelte Bindung bei der Bildung des künstlichen Camphers eine wesentliche Rolle spielt. Wenn dies der Fall, so muss die Sprengung des Pinens durch Salzsäure nach Sättigung der Doppelbindung glatt in demselben Sinne verlaufen, wie bei der Bildung des Dipentendihydrochlorids. Eine geeignete gesättigte Verbindung des Pinens ist das Nitrosochlorid desselben, dieses muss sich daher, wenn bei der Bildung des Dipentendihydrochlorids keine Umlagerung erfolgt, gegen Salzsäure genau so verhalten, wie das Limonennitrosochlorid, welches einerseits das Nitrosochlorid an derselben Stelle enthält wie die entsprechende Pinenverbindung, während andererseits Limonen und Pinen mit Salzsäure dasselbe Product — das Dipentendihydrochlorid — liefern«.

Die Richtigkeit dieses Gedankenganges hat der Versuch im vollsten Maasse bestätigt, jedoch musste vorher die Einwirkung der Salzsäure auf Limonennitrosochlorid einem erneuten Studium unterworfen werden, da der Wechsel der Ansichten in Bezug auf die Constitution des Limonens und die Natur der Nitrosochloridverbindungen eine Revision wünschenswerth machte.

In Bezug auf das Verhalten des Limonennitrosochlorids gegen Salzsäure herrscht Unklarheit. Wallach hat einerseits gefunden, dass Limonennitrosochlorid Salzsäure addirt unter Bildung von dem Hydrochlorid des Limonennitrosochlorids, und andererseits[1]), dass durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Limonennitrosochlorid Hydrochlorcarvoxim gebildet wird, welches ein Molekül Chlorwasserstoff weniger enthält als das Limonennitrosochloridhydrochlorid. Wallach schrieb die Bildung dieses Körpers dem Umstande zu, dass sich durch Einleiten des Salzsäuregases die Flüssigkeit erwärmte, wodurch erst Carvoxim gebildet werden sollte, welches dann nach seiner Meinung Salzsäure addirte. Mir schien diese Erklärung sehr unwahrscheinlich, und in der That zeigte sich auch, dass beim Stehenlassen von Limonennitrosochlorid mit einer vorher bereiteten Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol unter Vermeidung einer jeden Erwärmung ganz glatt Hydrochlorcarvoxim entsteht. Die von mir gemachte Hypothese, dass die farblosen Nitrosochloride gar nicht Nitrosochloride, sondern Bisnitrosochloride[2]) sind, erklärt indessen den obigen Widerspruch vollkommen[3]). Das Bisnitrosochlorid addirt nämlich, so lange es als solches besteht, Chlorwasserstoff. Durch längere Berührung oder schneller durch Erwärmung mit Salzsäure wird die Bisnitrosogruppe gespalten und in die Oximidogruppe verwandelt, und erst dann findet die Chlorwasserstoffabspaltung statt, weil Verbindungen, welche ein Chloratom in benachbarter Stellung zur Oximidogruppe enthalten, sehr leicht Chlorwasserstoff abspalten. Sehr lehrreich ist in dieser Beziehung die Nitrosochloridverbindung des Menthens.

Menthennitrosochlorid.

Kremers[4]) hat bei der Einwirkung von Nitrosochlorid auf Menthen eine Verbindung erhalten, welche bei 113° schmilzt und sehr leicht Chlorwasserstoff abgiebt unter Bildung eines ungesättigten Oxims. Als ich den Versuch unter den gleichen Bedingungen wiederholte, erhielt ich ein ganz anderes Nitrosochlorid, welches bei 146°

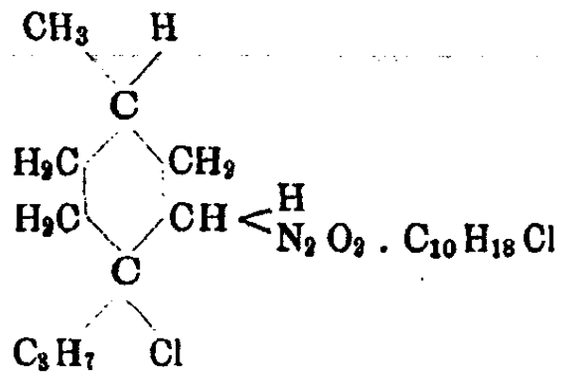
---

[1]) Ann. d. Chem. 270, 178. [2]) Diese Berichte 28, 648.

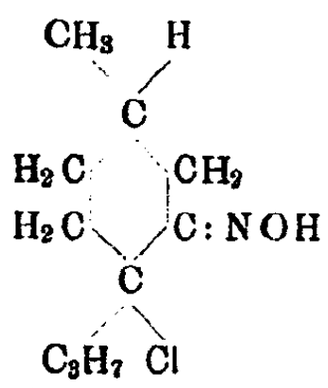
[3]) Wallach, diese Berichte 28, 1311, betrachtet die Bimolekularität als physikalisch im Gegensatz zu meiner Auffassung.

[4]) American Chem. Journ. 16, 395.

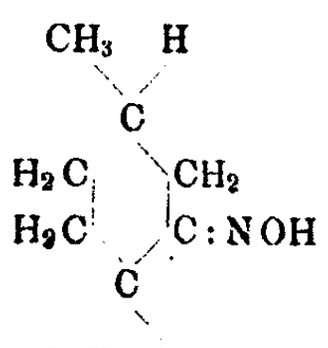
schmolz[1]), und in dem das Chlor sehr fest gebunden war, dagegen wurde der Körper von Kremers mit den von diesem Autor angegebenen Eigenschaften durch Vermischen von Nitrosochlorid mit Menthen gewonnen. Da die grosse Beständigkeit meines Nitrosochlorids auf das Vorhandensein einer Bisnitrosogruppe schliessen liess, wurde dasselbe mit einer ätherischen Lösung von Chlorwasserstoff 6 Tage stehen gelassen, worauf es sich vollständig in das Nitrosomenthen von Kremers verwandelt hatte. Hierbei ist offenbar eine Sprengung der in secundärer Stellung befindlichen Bisnitrosogruppe unter Bildung einer Oximidogruppe erfolgt, und dann in zweiter Linie eine Abspaltung von Chlorwasserstoff. Möglicherweise ist das leicht lösliche und zersetzliche Nitrosochlorid von Kremers das Zwischenproduct.



Menthenbisnitrosochlorid, Schmp. 143.5°.



Menthenisonitrosochlorid, Schmp. 113°.



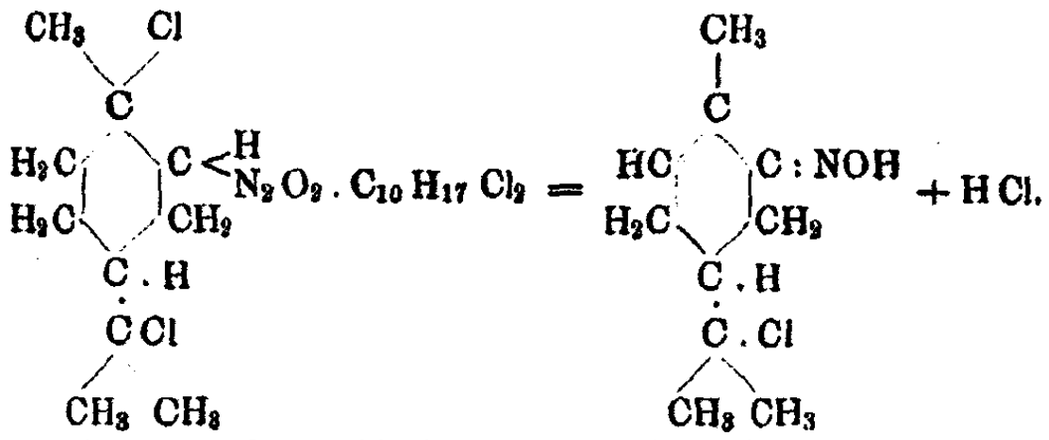
Nitrosomenthen, Schmp. 66—68° gefunden.

Im Folgenden werde ich nun die der ersten Formel entsprechenden Körper Bisnitrosochloride, die der zweiten Isonitrosochloride nennen und zeigen, dass auch in der Limonengruppe die Bisnitrosochloride beständig sind, während die Isonitrosochloride selbst bei Gegenwart von überschüssigem Chlorwasserstoff freiwillig Chlorwasserstoff abspalten.

Dies geht am eclatantesten aus dem Verhalten des Bisnitrosochlorids von Wallach's Dipentenmonochlorhydrat gegen Salzsäure

[1]) Diese Berichte 26, 2561. Neuerdings wurde der Schmp. 143.5° gefunden.

hervor. Lässt man diesen Körper drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit einer ätherischen Lösung von trocknem Chlorwasserstoff stehen, so verwandelt er sich in inactives Hydrochlorcarvoxim, nach folgender Gleichung:



Bisnitrosochlorid des Hydrochlordipentens. Hydrochlorcarvoxim.

So erklärt sich die anfangs befremdlich erscheinende Thatsache, dass Gegenwart von Salzsäure bei diesen ursprünglich beständigen Verbindungen zur Abspaltung von Salzsäure führt, auf das einfachste.

Bei den im experimentellen Theil beschriebenen Versuchen hat sich herausgestellt, dass alle Verbindungen, welche die Doppelbindung 1.2 enthalten und mit Chlorwasserstoff Dipentendihydrochlorid liefern, das gleiche Verhalten zeigen. So z. B. das Limonen-, Dipenten- und Terpineolbisnitrosochlorid. Eine Umlagerung oder Wanderung des Halogenatomes findet bei der Bildung des Hydrochlorcarvoxims nicht statt, da Limonenbisnitrosochlorid mit Bromwasserstoff Hydrobromcarvoxim giebt, während fertig gebildetes Hydrochlorcarvoxim von Bromwasserstoff nicht angegriffen wird.

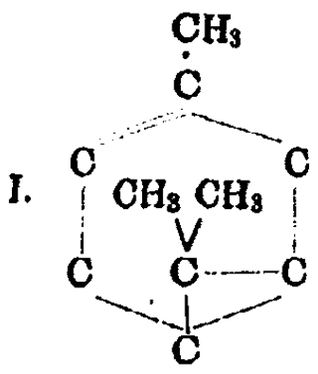
Nach diesen vorbereitenden Studien konnte zu der Behandlung des Pinennitrosochlorids mit Salzsäure geschritten werden. Dasselbe verhielt sich gegen Aether-Chlorwasserstoff genau wie Dipentenbisnitrosochlorid und lieferte nach dreitägigem Stehen ebenso glatt inactives Hydrochlorcarvoxim. Hieraus folgt, dass das Pinen, falls die Möglichkeit einen Körper der Camphergruppe zu bilden ausgeschlossen ist, durch Sprengung des Pinenringes glatt in ein Derivat des Limonens übergeführt wird.

Ferner lieferten die noch wenig untersuchten Körper Nitrosopinen und Isocarvoxim unter den gleichen Umständen Hydrochlorcarvoxim.

Beziehungen zwischen Pinen und Caron.

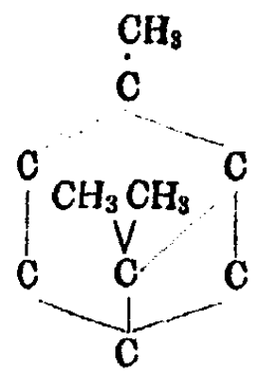
Der Pinenring verhält sich demnach genau wie der Caronring, beide liefern bei der Sprengung mit Chlorwasserstoff Verbindungen analoger Natur, es muss daher auch eine einfache Beziehung zwischen beiden stattfinden. Es ergiebt sich hieraus die Wahrscheinlichkeit, dass das Pinen entweder einen Trimethylenring, wie das Caron, oder

einen ähnlich construirten Tetramethylenring enthält, entsprechend folgenden Formeln:



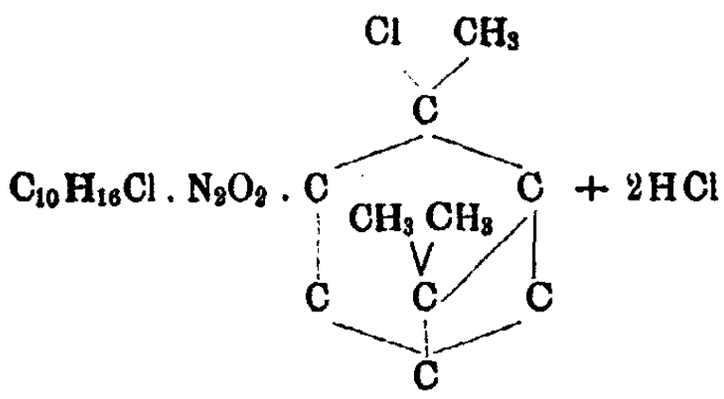
I. Pinen.

oder

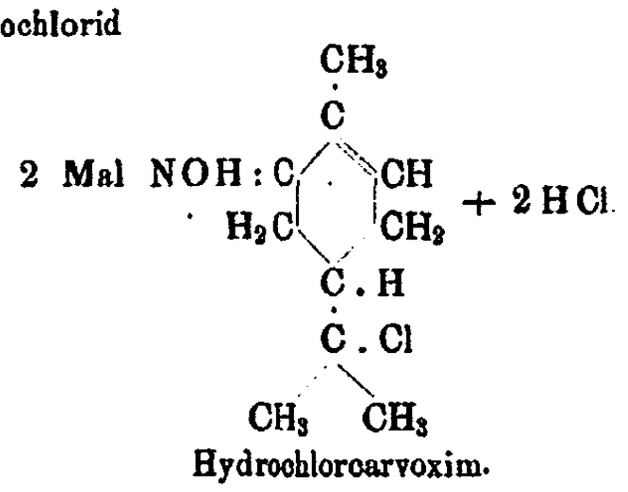


II. Pinen.

In dem folgenden Abschnitt wird gezeigt werden, dass die Formel II die wahrscheinlichere ist. Unter Zugrundelegung derselben lässt sich die Bildung von Hydrochlorcarvoxim aus Pinenbisnitrosochlorid folgendermaassen erklären:



Pinenbisnitrosochlorid



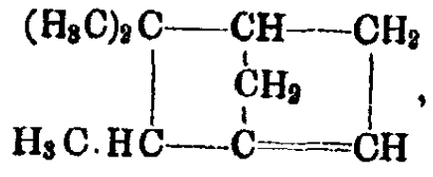
Hydrochlorcarvoxim.

Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat.

Tiemann und Semmler[1]) haben durch Oxydation von Rohpinen und von dem nach Wallach aus dem Pinennitrosochlorid dargestellten reinen Pinen einen Körper erhalten, den sie Pinonsäure nennen, und welcher folgende Eigenschaften besitzt: Die Säure ist ein zähflüssiges farbloses Oel, welches unter 22 mm Druck bei 193 bis 195° siedet und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ besitzt. Sie ist

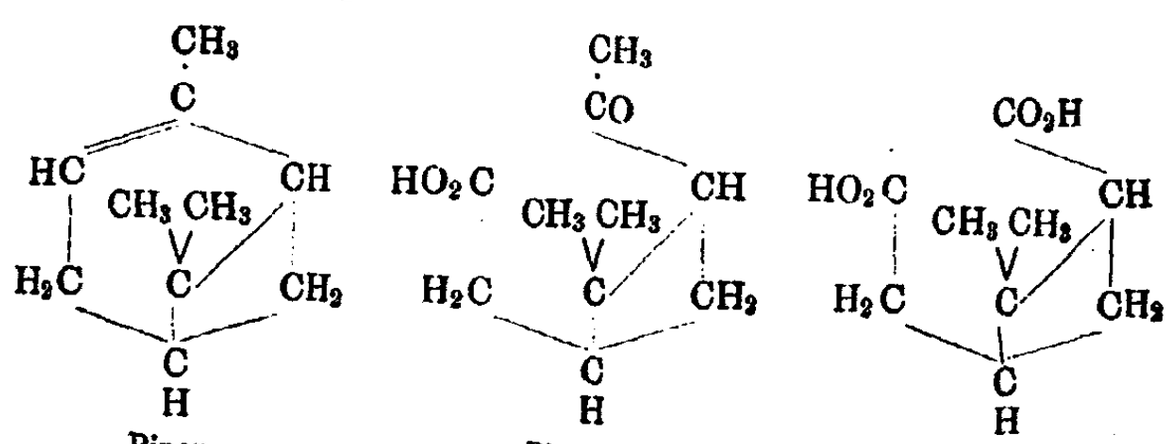
[1]) Diese Berichte 28, 1344.

eine gesättigte Ketonsäure, welche nicht durch eine Auflösung von Brom in Alkalilauge unter Abspaltung von Bromoform in eine Dicarbonsäure umgewandelt wird. Aus dem Verhalten der Pinonsäure leiteten sie für das Pinen folgende Formel ab:



welche mir unvereinbar mit dem oben beschriebenen Verhalten des Pinens erschien. Ich habe daher die Versuche wiederholt und unter genauer Befolgung der von diesen Autoren angegebenen Vorschrift sowohl Pinen aus französischem Terpentinöl, als auch reines Pinen aus dem Pinennitrosochlorid mit Permanganat oxydirt. Die von mir erhaltene Säure von dem Siedepunkte, den Tiemann und Semmler angeben, hatte zwar die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ und war eine gesättigte Ketonsäure, krystallisirte hingegen sehr leicht und gab, was vor allem wichtig ist, mit Brom und Alkalilauge sofort Bromoform und eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_4$, welche ich Pinsäure nennen will. Dieses Verhalten meiner Pinonsäure ist unvereinbar mit der Formel von Tiemann und Semmler, stimmt dagegen vollständig mit den oben gegebenen Formeln des Pinens überein. Was die Auswahl zwischen diesen beiden Formeln betrifft, so erscheint mir diejenige, welche einen Tetramethylenring enthält, wahrscheinlicher, weil der Pinenring bei der Oxydation mit Permanganat intact bleibt, während der Caronring, wie oben gezeigt worden, unter diesen Umständen gesprengt wird. Diese Pinenformel stimmt überein mit der einen von G. Wagner aufgestellten Formel.

Der Zusammenhang zwischen Pinen, Pinonsäure und Pinsäure ergiebt sich aus folgender Tabelle:

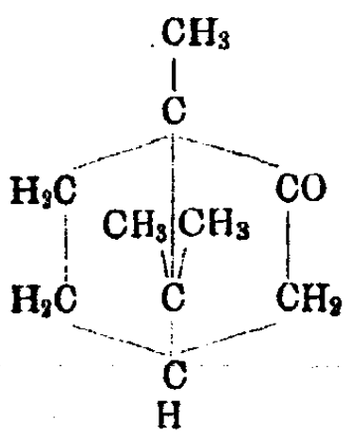


Pinen | α-Pinonsäure | Pinsäure.

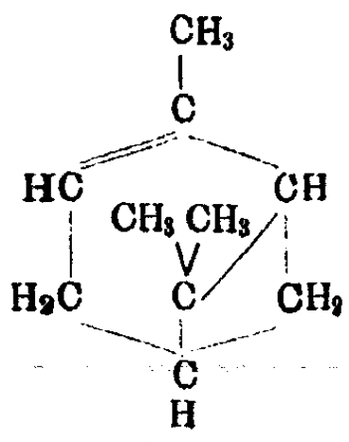
Zur Unterscheidung meiner Pinonsäure von derjenigen der Hrn. Tiemann und Semmler werde ich dieselbe α-Pinonsäure nennen. Was die, wie es scheint, noch nie beobachtete Pinsäure betrifft, so werde ich versuchen, ob weitere Bestätigungen der obigen Formel

beizubringen sind. Vorläufig habe ich nur constatirt, dass sie gegen Permanganat gesättigt ist und von Bromwasserstoff bei 100° nicht angegriffen wird.

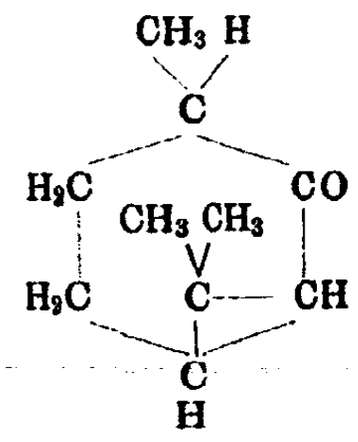
Die obige Pinenformel von G. Wagner empfiehlt sich übrigens auch durch ihre einfachen Beziehungen zum Caron und Campher, wenn man für letzteren die Bredt'sche Formel adoptirt:



Campher



Pinen



Caron.

Die Einwendungen gegen die Campherformel von Bredt, welche ich gemacht habe[1]), sind beseitigt worden und zwar durch die neue Caronformel. Ebenso die von Tiemann, welcher sich dabei auf die Pinonsäure und die Campholensäure stützt. Bredt[2]) hat nämlich gezeigt, dass Tiemann's Campholensäureformel mit der seinigen identisch und ohne Schwierigkeit von seiner Campherformel ableitbar ist, während ich oben nachgewiesen habe, dass Tiemann's Schlussfolgerungen aus dem Verhalten des Pinens gegen Permanganat nicht hinreichend begründet sind. So lange daher nicht stichhaltigere Gründe gegen die Bredt'sche Campherformel vorgebracht werden können, wird man sie wohl als den besten Ausdruck für die Constitution dieses Körpers ansehen müssen, während Tiemann's Versuch, die Pinen- und Campherderivate von einem mit dem Hexahydrocymol nicht in einfacher Beziehung stehenden Kohlenwasserstoff abzuleiten, vorläufig als nicht geglückt zu betrachten sein dürfte.

Experimenteller Theil.

Wasseraufnahme des Carons.

Obgleich das Caron sich dem Permanganat gegenüber wie eine vollständig gesättigte Substanz verhält, nimmt es doch schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure sehr leicht die Elemente des Wassers auf.

Lässt man Caron mit verdünnter Schwefelsäure und soviel Alkohol, dass etwa die Hälfte desselben in Lösung geht, stehen, so verschwindet

---

[1]) Diese Berichte 28, 1599. [2]) Ann. d. Chem. 289, 15.

das Oel schon nach wenigen Stunden. Nach 5-tägigem Stehen wurde die Flüssigkeit nach Sättigung mit Ammonsulfat mit Aether extrahirt, und das Extract mit Wasserdampf behandelt. Hierbei gingen nur ein paar Tropfen eines ungesättigten, nach Dihydrocarvon riechenden Oeles über, während die Hauptmenge als dickes, zum Theil in Wasser gelöstes Oel zurückblieb, welches sich leicht in ein Semicarbazon verwandeln liess. Zur Feststellung der Constitution dieses Ketons wurde es mit Natrium und Alkohol reducirt, wobei das sehr leicht krystallisirende Glykol entstand, welches Henrich [1]) aus dem Dihydrocarveol durch Anlagerung von Bromwasserstoff und Behandlung mit Silberacetat erhalten hat. Dieses Glykol krystallisirte aus Aether in Prismen vom Schmp. 112—113°. Henrich fand den Schmp. 112°. Das ursprüngliche Keton musste daher identisch sein, mit dem Oxyketon, welches Henrich durch Oxydation seines Glykols erhalten hatte. In der That glichen sich auch die Semicarbazone beider Substanzen sehr, wie eine Vergleichung zeigte, obgleich der nicht genaue Schmp. circa 149° (Henrich fand 139°) es wahrscheinlich macht, dass in diesem Falle, wie schon öfter beobachtet worden, isomere Semicarbazone entstehen.

Es kann demnach als festgestellt betrachtet werden, dass das Caron bei der Wasseraufnahme ein Oxytetrahydrocarvon liefert, welches mit dem Wasseradditionsproduct des Dihydrocarvons identisch ist und also das Hydroxyl in 8) enthält.

Wasseraufnahme der Caronbisnitrosylsäure.

Caronbisnitrosylsäure wurde in alkoholischer Lösung mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat auf Kochsalz-Zusatz nicht mehr getrübt wurde. In dem Destillat war ein Oel enthalten, das bei längerem Stehen krystallisirte, aber nicht näher untersucht wurde. Der wässrige Rückstand gab bei Kochsalz-Zusatz eine Abscheidung von Krystallen, welche abfiltrirt, gewaschen und analysirt wurden.

Die Analyse ergab für die Formel

$$C_{10}H_{16}O(OH)N_2O_2H = C_{10}H_{18}N_2O_4$$

stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 52.17, H 7.83, N 12.17.
Gef. » » 52.11, » 8.12, » 12.41.

Die Substanz ist also durch einfache Wasseraddition zur Caronbisnitrosylsäure entstanden und ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht, als

Bisnitrosylsäure des 8) Oxytetrahydrocarvons

zu bezeichnen.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1589.

Dieselbe krystallisirt durch Ausspritzen einer methylalkoholischen Lösung mit Wasser in rhombischen oder sechsseitigen Täfelchen, die bei 184° unter Aufschäumen schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich und besitzt eine grosse Neigung übersättigte Lösungen zu geben, aus denen sie durch Kochsalz ausgefällt werden kann. In Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, löslich in Alkalien und in Soda, aber nicht in Bicarbonat entsprechend dem Verhalten der Bisnitrosylsäuren.

Bisnitrosylsäure des 8) Bromtetrahydrocarvons.

Behandelt man die eben beschriebene Bisnitrosylsäure mit 15 Th. einer gesättigten Eisessigbromwasserstoffsäure, so löst sie sich zuerst auf und bildet dann nach kurzer Zeit einen Krystallbrei. Die Substanz wurde durch Zusatz von Eis ganz ausgefällt und nach dem Waschen mit Wasser aus Aether umkrystallisirt. Aus Alkohol mit Wasser ausgespritzt scheidet sich die Substanz ebenfalls in rhombischen oder sechsseitigen Täfelchen aus, die bei 130° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab für die Formel

$$C_{10}H_{16}BrO \cdot N_2O_2H = C_{10}H_{17}BrN_2O_3$$

stimmende Zahlen:

Ber. Procente: N 9.56, Br 27.30.
Gef. » » 9.66, » 26.61.

Es hat also ein einfacher Ersatz eines Hydroxyls durch Brom stattgefunden. Die Constitution dieser Substanz ergab sich durch die leichte Ueberführung derselben in die Caronbisnitrosylsäure mittels alkoholischen Kalis. Die ätherische Lösung wurde in derselben Weise wie bei der Darstellung des Carons aus dem Hydrobromid des Dihydrocarvons vorsichtig mit alkoholischem Kali behandelt, wobei sich momentan Bromkalium abschied. Durch Zusatz von Wasser and Fällen der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure wurde die Caronbisnitrosylsäure isolirt, welche den Schmelzpunkt 93° unter Gasentwicklung zeigte, und durch Ueberführung in Bisnitrosocaron bei Behandlung mit Chlornatrium identificirt wurde.

Oxycaron und Ketoterpin.

Versetzt man die alkoholische Lösung des aus dem Bisnitrosocaron durch Salzsäure erhaltenen Dichlorids, oder des nach Wallach durch Bromirung des Hydrobromdihydrocarvons gewonnenen Dibromids bis zur Trübung mit Wasser und sodann mit wässriger Natronlauge und wiederholt dies, bis auf Wasserzusatz nicht mehr eine erhebliche Trübung eintritt, so gewinnt man durch Ausäthern der Flüssigkeit ein halogenfreies Oel, welches bei der fractionirten Destillation unter 20 mm Druck bei 125—135° eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Oxycarons liefert. Dass diese Substanz wirklich Oxy-

caron ist, geht daraus hervor, dass sie, obgleich gegen Permanganat beständig, doch zwei Moleküle Bromwasserstoff unter Rückbildung des ursprünglichen Dibromids aufnimmt. Höchst charakteristisch ist das Verhalten des Oxycarons gegen Natronlauge, indem es damit eine in Natronlauge unlösliche, in Tafeln krystallisirende Verbindung liefert, welche durch Wasser wieder zersetzt wird. Diese Natriumverbindung bildet sich auch schon beim Zusammenreiben des Dibromids mit concentrirter wässriger Natronlauge.

Schüttelt man das in Wasser nur wenig lösliche Oxycaron mit Schwefelsäure, so wird es unter Erwärmung gelöst und man kann dann mit Aether das prächtig krystallisirende Ketoterpin ausziehen, welches eine ähnliche Natriumverbindung liefert wie das Oxycaron. Hr. Baumgärtel ist mit der genaueren Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Oxydation des Eucarvons mit Permanganat.

Frisch dargestelltes Eucarvon wurde mit Wasser durch ein Rührwerk emulsionirt und unter Eiskühlung tropfenweise mit 4 pCt. Permanganatlösung versetzt bis die rothe Farbe stehen blieb. Hierzu wurden auf 50 g Eucarvon 200 g Permanganat verbraucht. Nach Entfernung des Ueberschusses mittels Methylalkohol, wurde die vom Braunstein abfiltrirte, schwach alkoholische Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure auf $^1/_2$ L eingedampft und mit Aether extrahirt, welcher nur minimale Mengen eines dicken Oeles aufnahm. Die Flüssigkeit wurde dann fractionirt angesäuert und bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Nach dem Verjagen der in reichlicher Menge gebildeten Essigsäure auf dem Wasserbade hinterblieben im Ganzen 30 g Extract. Von den drei Fractionen erstarrten die beiden ersten krystallinisch, die dritte blieb flüssig. Die durch Waschen mit wenig Wasser von der syrupartigen Mutterlauge befreiten Krystalle, lieferten beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser undeutlich ausgebildete Krystalle vom Schmp. 136—139°, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, schwer löslich in Aether und in Chloroform. Die Analyse ergab für die Formel $C_6H_{10}O_4$ stimmende Zahlen:

Ber. Proc.: C 49.32, H 6.85
Gef. » » 49.71, » 6.88.

Die Titrirung ergab für 0.1731 g Substanz 24.2 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure $C_6H_{10}O_4$ ber. 23.7 ccm. Die Säure ist also zweibasisch und erwies sich als identisch mit der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure, deren Schmelzpunkt von Levy und Engländer[1]) für die rohe Säure aus Copaivabalsam bei 139° angegeben wird. Mit Acetylchlorid gekocht lieferte sie ein öliges, in

[1]) Ann. d. Chem. 242, 195.

der Kältemischung erstarrendes Anhydrid, welches bei Handwärme schmolz. Angegeben wird der Schmp. 29°. Dasselbe Anhydrid bildete sich bei längerem Erhitzen der Säure als ein bei 215—225° siedendes Oel, welches eine bei 139—142° schmelzende Säure lieferte.

Die Säure liefert beim Kochen mit Chlorcalcium und Ammoniak ein sehr schwer lösliches, schön krystallisirendes Kalksalz, giebt nach dem Neutralisiren mit Silbernitrat einen körnigen Niederschlag, und zeigt demnach alle Eigenschaften der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

Eine neue Untersuchungsmethode vermittelst Bildung von Hydrochlor- und Hydrobromcarvoxim.

I. Actives Hydrochlorcarvoxim.

Um Beobachtungsfehler möglichst zu vermeiden, wurde zunächst nach Goldschmidt's Methode actives Hydrochlorcarvoxim dargestellt. *d*-Carvoxim in Eisessig gelöst, Chlorwasserstoff bis zur Sättigung unter Abkühlung eingeleitet, eine halbe Stunde stehen gelassen, mit Eis gefällt, auf Thon getrocknet, aus Holzgeist umkrystallisirt. Sechsseitige Tafeln vom Schmp. 135—136.5°. Charakteristischer Zersetzungspunkt 171°. Wallach[1]) fand den Schmp. 135°.

Bildung von activem Hydrochlorcarvoxim nach Wallach's Methode unter Vermeidung von Temperaturerhöhung aus *α*- und *β*-Limonenbisnitrosochlorid.

1.3 g reines *α*-*d*-Limonennitrosochlorid wurde fein gepulvert mit 13 g 40 procentiger alkoholischer Salzsäure stehen gelassen. Es trat scheinbar keine Veränderung ein, die Masse wurde nicht breiig wie bei Anwendung von *β*-Nitrosochlorid. Nach 24 Stunden wurden 6 ccm Chloroform hinzugesetzt, worauf nach im Ganzen vier Tagen Alles in Lösung ging. Mit Eis gefällt, Chloroformlösung verdunstet, Rückstand aus Holzgeist umkrystallisirt. Prismen und sechsseitige Tafeln vom Schmp. 134—136°, Zersetzungspunkt 171°. Gab mit Hydrochlorcarvoxim aus *d*-Carvoxim inactives Hydrochlorcarvoxim. Mit alkoholischem Kali erwärmt Isocarvoxim, aus Ligroïn umkrystallisirt Schmp. 144—146°. Chlorgehalt ber. 17.62, gef. 17.47 pCt.

0.75 g *β*-*d*-Limonennitrosochlorid wurden mit 7.5 g alkoholischer Salzsäure stehen gelassen. Nach etwa einer Stunde war die ganze Masse zu einem Kuchen erstarrt, der nach 24 Stunden wieder dünnflüssiger wurde. Zur Beschleunigung der Reaction wurden 3 ccm Chloroform hinzugesetzt, worauf Alles nach im Ganzen vier Tagen in Lösung ging. Das erhaltene Product stimmte in allen Stücken mit

[1]) Ann. d. Chem. 270, 178.

dem aus der α-Verbindung gewonnenen überein. Dagegen bleibt das verschiedene Verhalten der α- und β-Nitrosochloride im Anfang der Einwirkung noch aufzuklären.

Verhalten des Hydrochlorcarvoxims gegen Bromwasserstoff.

Hydrochlorcarvoxim in Aetherbromwasserstoff gelöst zeigte nach dreitägigem Stehen den Schmp. 135—137°, Zersetzungspunkt 169° war also unverändert geblieben.

II. Inactives Hydrochlorcarvoxim.

Darstellung aus inactivem Carvoxim wie oben. Aus Holzgeist rhombische oder sechsseitige Tafeln und Blätter, prismatisch verlängert. Schmp. 124—126°, Wallach fand 125.5°. Zersetzungspunkt 171°. Isocarvoxim daraus Schmp. 144—145°. Letzteres wird übrigens durch Chlorwasserstoff wieder in das Ausgangsproduct zurückverwandelt. Schmp. 125—127°.

Inactives Hydrochlorcarvoxim erhalten durch Vermischen der activen Verbindungen aus *d*-Carvon und *d*-Limonennitrosochlorid schmolz bei 126—127° und zeigte den Zersetzungspunkt 169°.

Bildung aus Hydrochlordipentennitrosochlorid aus Monohydrochlordipenten dargestellt.

2 g Substanz mit 20 g Aetherchlorwasserstoff hatten sich nach zwei Tagen fast ganz gelöst. Das Filtrat gab dicke, rhombische oder sechsseitige Tafeln, Schmp. 125—127°. Isocarvoxim hieraus Schmp. 143—145°.

Bildung aus Terpineolnitrosochlorid.

Als nach Wallach's Vorschrift dargestelltes Terpineolnitrosochlorid mit 10 Theilen Aetherchlorwasserstoff übergossen wurde, setzte sich auf dem Boden des Gefässes momentan ein fester Krystallkuchen ab, der zerkleinert wurde. Da nach eintägigem Stehen keine Veränderung zu bemerken war, wurde die abfiltrirte Substanz mit 10 Theilen Essigäther übergossen und bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach zweitägigem Stehen hatte sich Alles bis auf eine dünne Krystallkruste gelöst. Die Flüssigkeit lieferte *i*-Hydrochlorcarvoxim, Schmp. 125—126.5°, Zersetzungspunkt 170°, Isocarvoxim, Schmp. 144—146°.

Bildung aus Pinennitrosochlorid.

Pinennitrosochlorid wurde mit 10 Th. bei 0° gesättigtem Aether-Chlorwasserstoff stehen gelassen, wobei keine auffallende Erscheinung eintrat. Nach drei Tagen war beinahe Alles gelöst, die abfiltrirte Flüssigkeit war schwach braun gefärbt und gab, wie oben angegeben behandelt, *i*-Hydrochlorcarvoxim vom Schmp. 126—127°, Zersetzungs-

punkt 170°, Isocarvoxim, Schmp. 145—146°. Analyse des *i*-Hydrochlorcarvoxims:

Analyse: Ber. Procente: Cl 17.62.
Gef. » » 17.41.

Nitrosopinen giebt beim Stehen mit Alkoholchlorwasserstoff dasselbe Product. Schmp. 126°, Zersetzungspunkt 171°.

III. Actives Hydrobromcarvoxim.

Die Hydrobromcarvoxime zeigen keinen bestimmten Schmelzpunkt und eignen sich daher weniger gut als die Hydrochlorverbindungen für die Anwendung dieser Untersuchungsmethode. Das Hauptresultat der Untersuchung der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bisnitrosochloride ist, dass das Chlor der Nitrosochloridgruppe abgespalten wird. Actives Hydrobromcarvoxim aus *d*-Carvoxim, dargestellt durch Zusatz von Eisessig-Bromwasserstoff zur Eisessiglösung des Oxims: sehr dünne sechsseitige Blätter, Schmp. und Zersetzungspunkt 133—134°.

Bildung aus *d*-*α*-Limonennitrosochlorid.

Das Nitrosochlorid hatte sich nach 2tägigem Stehen mit Aether-Bromwasserstoff vollständig gelöst. Nach dem Umkrystallisiren aus Holzgeist dünne, sechsseitige Tafeln, Schmp. und Zersetzungspunkt 128—129°. Die Substanz enthielt Spuren von Chlor, es erklärt sich dies durch Freiwerden von Chlorwasserstoff. Isocarvoxim Schmp. 146—147°.

IV. Inactives Hydrobromcarvoxim.

Darstellung aus Carvoxim wie beim vorigen. Aus Holzgeist dicke, unregelmässig geformte Tafeln. Schmp. und Zersetzungspunkt 127—128°.

Bildung aus Pinennitrosochlorid.

Pinennitrosochlorid ging nach dreitägigem Stehen mit Aether-Bromwasserstoff in Lösung. Schmp. und Zersetzungspunkt 128—130°. Isocarvoxim 144—146°. Spuren von Chlor.

Bildung aus Terpineolnitrosochlorid.

Behandlung ebenso, ging nach $2^1/_2$ Tagen in Lösung. Dicke Tafeln, Schmp. und Zersetzungspunkt 128—130°, Isocarvoxim Schmp. 145—147°. Spuren von Chlor.

Während sich hiernach ergiebt, dass Carvon, Limonen, Terpineol, Pinen, Nitrosopinen und Isocarvoxim bei geeigneter Behandlung Hydrohalogencarvoxime liefern und daher offenbar einer Familie angehören, so ist dies beim Eucarvon nicht der Fall.

Eucarvon und Chlorwasserstoff.

Da Eucarvoxim weder von Aether-Chlorwasserstoff noch von Eisessig-Chlorwasserstoff angegriffen wird, wurde frisch bereitetes

Eucarvon mit 10 Th. Eisessig versetzt und bei 0° Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach eintägigem Stehen wurde durch Eis ein dickes, nicht mehr nach Eucarvon riechendes, chlorhaltiges Oel gefällt, welches mit Hydroxylamin behandelt ein öliges Oxim gab, das in concentrirter Salzsäure löslich und daraus durch Wasser fällbar war.

Eigenschaften des reinen Pinens.

Wallach [1]) hat bekanntlich reines Pinen durch Abspaltung von den Elementen des Nitrosylchlorids aus dem Pinennitrosochlorid dargestellt, aber, wie mir scheint, nur die physikalischen Eigenschaften und die Rückbildung des Nitrosochlorids studirt. Da nun die Frage, ob reines Pinen bei der Behandlung mit wässriger Salzsäure ebenso wie Rohpinen neben Dipentendihydrochlorid auch künstlichen Campher giebt, für die vorliegende Untersuchung von Wichtigkeit ist, wurde reines Pinen mit einer bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung von 1 Vol. concentrirter Salzsäure und 3 Vol. Aether versetzt bis Alles gelöst war und einen Tag stehen gelassen. Es bildete sich dabei ein Gemenge von künstlichem Campher und Dipentendihydrochlorid wie bei Anwendung von Rohpinen.

Oxydation des Pinens mit Permanganat.

Die bei 155—160° siedende Fraction von gewöhnlichem aus einer Droguerie-Handlung bezogenen, französischen Terpentinöl wurde nach der Methode von Tiemann und Semmler [2]) mit Permanganat oxydirt. Je 100 g Pinen wurden mit 660 ccm Wasser durch ein kräftiges Rührwerk emulsionirt und unter Eiskühlung eine lauwarme Lösung von 233 g Permanganat in 2 L Wasser langsam eingetropft, bis die rothe Farbe stehen blieb. Da die rothe Farbe auch nach 12stündigem Stehen nicht verschwunden war, wurde dieselbe durch Zusatz von wenig Holzgeist beseitigt. Die vom Braunstein abfiltrirte, von 3 Operationen herrührende Flüssigkeit wurde sodann unter Einleiten von Kohlensäure auf 2 L eingedampft, zehnmal mit Aether extrahirt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Sättigen mit Ammonsulfat wiederum zehnmal mit Aether extrahirt. Das Aetherextract wurde mit wenig Wasser versetzt und mit Natriumbicarbonat neutralisirt, wobei sich ein sehr schwerlösliches Natronsalz einer organischen Säure abschied. Das Filtrat wurde darauf von neutralen Substanzen durch zwanzigmaliges Extrahiren mit Aether befreit. Die angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Flüssigkeit lieferte bei zehnmaligem Extrahiren mit Aether die Rohsäure. Ausbeute: 300 g Pinen lieferten 25 g neutrale Producte und 150 g Rohsäure. Aus der Rohsäure krystallisirte über Nacht 10 g einer Säure aus. Als

[1]) Ann. d. Chem. 258, 344. [2]) Diese Berichte 28, 1344.

die flüssige Säure bei 14 mm Druck zweimal fractionirt wurde, zerfiel dieselbe in folgende Portionen:

I. Vorlauf 5.8 g bis 180°
II. » 17.5 » 180—187°
III. » 9.4 » 187—200°
IV. » 7.8 » 200—230°
V. ein beträchtlicher Rückstand.

II krystallisirte sofort, I und III setzten allmählich Krystalle ab, während IV ein dicker nicht erstarrender Syrup blieb.

Gesammtausbeute an krystallisirter Säure aus 300 g Pinen 30—40 g.

Es geht hieraus hervor, dass der Theil, welcher den von Tiemann und Semmler angegebenen Siedepunkt für die Pinonsäure hat — 193—195° bei 22 mm Druck — (bei 14 mm Druck wurde der Siedepunkt 180—187° beobachtet) zum grössten Theil krystallisirt. Der flüssig bleibende Theil enthält auch noch beträchtliche Mengen der krystallisirten Säure, da das daraus dargestellte Oxim beim Umkrystallisiren aus Essigäther in zweierlei Krystalle zerfiel, von denen die einen die charakteristische Form der ausgezeichnet schön ausgebildeten klaren Krystalle des Oxims der krystallisirten Säure, sowie den Schmp. 146—149°, besassen. Die krystallisirte Säure ist also offenbar das Hauptproduct bei der Oxydation des Pinens mit Permanganat.

Der andere, schwerer lösliche Theil des Oxims bildete Warzen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther zwischen 157—162° schmolzen, und daher vielleicht identisch mit dem einen bei 160° schmelzenden Oxim der Pinonsäure von Tiemann und Semmler sind.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct mit wenig Wasser gewaschen, abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ich werde die Säure zur Unterscheidung von der Säure von Tiemann und Semmler α-Pinonsäure nennen.

α-Pinonsäure.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in Tafeln oder Blättchen von beträchtlicher Grösse, der Schmp. liegt bei 103—105°, sie schmilzt aber beim Erhitzen unter Wasser. In heissem Wasser ist sie nicht sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Chloroform löst sie leicht, Aether schwerer, Aethylnitrit fast gar nicht. Dieses letztere Lösungsmittel leistet treffliche Dienste, um die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien, ja es kann sogar die Säure damit aus der ursprünglichen flüssigen Säure ausgefällt werden. Ich habe so zuerst die α-Pinonsäure aufgefunden und empfehle die Anwendung des Aethylnitrits zu ähnlichen Zwecken.

Die Analyse lieferte mit der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ übereinstimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 65.22, H 8.70.
Gef. » » 65.04, » 8.74.

Bei der Titrirung wurden für 0.2226 g Substanz 12.15 ccm einer $^1/_{10}$-Normalkalilösung verbraucht, berechnet für eine einbasische Säure $C_{10}H_{16}O_3$: 12.10 ccm.

Die α-Pinonsäure ist also einbasisch. Charakteristische Salze wurden nicht beobachtet, dagegen ist der Ketoncharakter scharf ausgeprägt. Gegen Permanganat ist sie in der Kälte beständig. Sie ist optisch inactiv.

Oxim der α-Pinonsäure.

Nach 24 stündigem Stehen einer mit salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat versetzten Eisessiglösung der Säure hatten sich grosse Krystalle abgeschieden. Dieselben wurden aus Holzgeist durch Verdunsten in Fractionen umkrystallisirt. Alle Fractionen zeigten dieselbe Krystallform, grosse durchsichtige dicke Tafeln oder Prismen, und denselben Schmelzpunkt 150°. Das Oxim ist daher einheitlich. Die Analyse gab für die Formel $C_{10}H_{18}(NOH)O_2$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 60.30, H 8.54, N 7.04.
Gef. » » 60.25, » 8.71, » 7.15.

Das Semicarbazon zeigte keine guten Eigenschaften.

Phenylhydrazon der α-Pinonsäure.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die Säure ein krystallisirendes Phenylhydrazon giebt. Bringt man eine Eisessig-Lösung von Pinonsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin zusammen, so scheidet sich das Hydrazon als ein Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser krystallisirt. Beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet es sich in farblosen, glänzenden Blättern ab, die unter 100° schmelzen und sich dabei zersetzen. Analysirt konnte die Substanz nicht werden, da sie sich beim Aufbewahren schon innerhalb 24 Stunden freiwillig zersetzt.

Nebenproduct bei der Darstellung der α-Pinonsäure aus Rohpinen.

Tiemann und Semmler haben zwar die Untersuchung der Nebenproducte bei der Verarbeitung des Rohpinens angekündigt, indessen halte ich doch die Mittheilung meiner Beobachtungen für angezeigt, da ihre Beschreibung der Pinonsäure mit meinen Erfahrungen so wenig übereinstimmt.

Aus dem schwer löslichen, oben erwähnten Natronsalz wurde durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether eine ölige Säure erhalten, welche beim Stehen strahlig krystallisirte.

Nopinsäure.

Die Nopinsäure schmilzt bei 125° und ist ein Isomeres der Pinonsäure. Analyse: für die Formel $C_{10}H_{16}O_3$.

Ber. Procente: C 65.22, H 8.70.
Gef. » » 65.01, » 8.77.

Titrirung: 0.2177 g brauchten 11.8 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, ber. für eine einbasische Säure $C_{10}H_{16}O_3$: 11.83 ccm.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich und schmilzt beim Erwärmen damit. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sie sich in allmählich erstarrenden Oeltropfen aus. Die nicht gereinigte Säure schmilzt gegen 100°. Sie ist keine Ketonsäure, und ist charakterisirt durch ihr Natronsalz, welches so schwer löslich ist, dass es aus der wässrigen Lösung der Säure durch Natronlauge ausgefällt wird. Die Ausbeute beträgt circa 1 pCt. des Pinens. Da bei der Verarbeitung des reinen Pinens die Bildung dieser leicht erkennbaren Säure nicht wahrzunehmen war, ist es wahrscheinlich, dass sie einem andern Kohlenwasserstoff ihren Ursprung verdankt.

Pinsäure.

15 g Aetznatron wurden in 250 g Wasser gelöst und unter guter Eiskühlung unter Umschütteln 20 g Brom zugetropft. Zu dieser Flüssigkeit wurde eine Lösung von 5 g α-Pinonsäure in Natronlauge auf einmal zugegeben. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Bromoform, es wurde nun noch etwas Natronlauge zugesetzt und eine Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit gab eine filtrirte Probe mit Natronlauge nicht mehr eine Trübung, obgleich noch unterbromigsaures Natron vorhanden war (Bleichung von Lackmuspapier an der Luft).

Die ganze Flüssigkeit wurde nun zu einer abgekühlten Mischung von Bisulfit und verdünnter Schwefelsäure gegossen und das ausgeschiedene Bromoform im Scheidetrichter abgelassen. Es wog 6 g, ber. 6.6 g. Die wässrige filtrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Ammonsulfat gesättigt und mit Aether zehnmal extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 5.5 g eines dicken, vollständig krystallisirenden Oeles. Die Ausbeute ist also quantitativ. Beim langsamen Verdunsten einer wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in gut ausgebildeten, langen Prismen vom Schmp. 101 — 102.5° ab. Beim Abkühlen einer heissen Lösung krystallisirte sie weniger gut und schmolz weniger scharf. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich. Von Permanganat wird sie in der Kälte nicht angegriffen, bei Wasserbadtemperatur langsam, ähnlich wie Hexahydroterephtalsäure.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{14}O_4$:

Ber. Procente: C 58.06, H 7.53.
Gef. » » 57.85, 57.84, » 7.51, 7.50.

Bei der Titrirung brauchten 0.2121 g Substanz 23.05 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$, ber. 22.81 ccm.

Die Pinsäure ist also zweibasisch.

Sie liefert beim Kochen mit Acetylchlorid nach dem Verjagen des letzteren ein unter Aufbrausen in Bicarbonat lösliches Oel, aus welchem sich allmählich wieder Krystalle der Säure ausschieden. Es entsteht dabei also kein Anhydrid.

Die Pinsäure ist in wässriger Lösung inactiv und wird von wässriger Bromwasserstoffsäure selbst bei 10stündigem Erwärmen auf 100 nicht angegriffen, es ist daher ein Trimethylenring in derselben wohl nicht enthalten.

Mit Ammoniak eingedampft liefert die Säure ein allmählich theilweise krystallisirendes Gummi. Die mit Natronlauge neutralisirte Säure gab mit Calcium- und Baryumchlorid keine, mit Blei- und Silbernitrat weisse Niederschläge. Zinksulfat giebt in der Wärme einen in der Kälte sich wieder lösenden Niederschlag, Kupfersalze einen blaugrünen Niederschlag, der dem camphersauren Kupfer ähnlich sieht.

Oxydation des reinen Pinens mit Kaliumpermanganat.

5 g reines, aus Pinennitrosochlorid dargestelltes, frisch destillirtes, bei 152—153° unc. übergehendes Pinen wurde in derselben Weise, wie oben beschrieben, mit Permanganat oxydirt und in gleicher Weise weiter verarbeitet. Neutrale Producte entstanden nur in minimaler Menge. Das ätherische Extract der angesäuerten Flüssigkeit enthielt wenig Essigsäure und hinterliess nach dem Verjagen derselben auf dem Wasserbad 3 g Rückstand, woraus bei der Destillation im Vacuum 2.3 g Rohsäure erhalten wurden. Das Destillat erstarrte nach kurzer Zeit etwa zur Hälfte, die Krystalle wurden mit Aethylnitrit gewaschen und erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser vollständig identisch mit der α-Pinonsäure aus Rohpinen. Blätter vom Schmp. 103—105.5°. Zur Identificirung wurde daraus das Oxim und die Pinsäure dargestellt. Das Oxim hatte nach dem Umkrystallisiren aus Holzgeist den Schmp. 147—149° (oben gefunden 150°), die Pinsäure nach dem Trocknen bei 100° den Schmp. 99—102°. Im Uebrigen stimmten auch die sonstigen Eigenschaften vollständig überein.

Auch bei dieser Untersuchung habe ich mich der sich stets gleich bleibenden, ausgezeichneten Unterstützung des Hrn. Dr. Villiger zu erfreuen gehabt.

2. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Vierzehnte vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 3. Januar.)

Eugen Oehler: Menthon und Tetrahydrocarvon.

I. Ueber das Menthon.

Die Forderung der Theorie, dass das Tetrahydrocarvon sich gegen salpetrige Säure ebenso verhalten müsse wie das Menthon, hat Baeyer [1]) veranlasst, dasselbe in ähnlicher Weise mit diesem Reagens zu behandeln, wie er dieses in Gemeinschaft mit Manasse beim Menthon [2]) gethan hat. Nachdem durch vorläufige Versuche die Richtigkeit dieser Annahme dargethan war, hat er mir die weitere Ausarbeitung des Gegenstandes übertragen.

Da das Tetrahydrocarvon jedoch viel schwerer zu beschaffen ist als das Menthon und auch nicht so glatt reagirt, erschien es zweckmässig, die Versuche von Baeyer und Manasse beim Menthon zu wiederholen und die Ausführbarkeit einiger neuen in Aussicht genommenen Reactionen bei diesem Keton vorher zu prüfen. Im Folgenden wird daher zunächst über das Menthon und dann über das Tetrahydrocarvon berichtet werden.

2,6-Dimethyl-3-oximidooktansäure [3])
(Menthoximsäure von Mehrländer).

Aus Alkohol umkrystallisirt wurde der Schmp. 103° gefunden (Mehrländer 96.5°, Baeyer und Manasse 98.5°).

2.6-Dimethyloktan-3-onsäure [3])
(Oxymenthylsäure von Arth).

Durch 10 Minuten langes Kochen der vorigen Säure mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure. Bei 186—187° unter 20 mm Druck siedendes Oel. Das Semicarbazon bildet sich leicht, aus Alkohol durch Ausspritzen mit Wasser: bei 152° schmelzende, kurze, wohlausgebildete Prismen. Für die Zusammensetzung $C_{11}H_{21}N_3O_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 54.26, H 8.70, N 17.31.
Gef. » » 54.44, » 8.96, » 17.14.

Beim Kochen mit Natronlauge wird unter Ammoniakentwicklung die Ketonsäure regenerirt. Der Aethylester, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung erhalten, siedet bei 153—155° unter 25 mm Druck. Arth [4]) fand den Siedepunkt 145° bei 15 mm Druck.

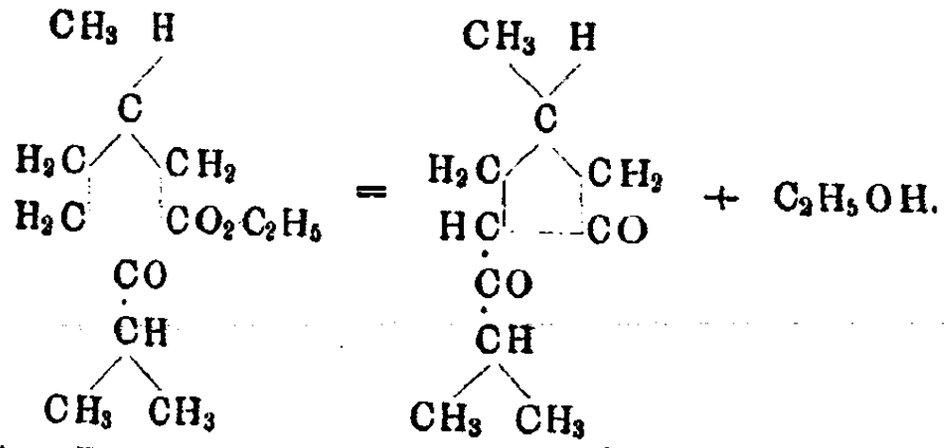
---

[1]) Diese Berichte 28, 1588.
[2]) Diese Berichte 27, 1912.
[3]) Diese Berichte 27, 1914.
[4]) Ann. chim. phys. 1886, 451.

1-Methyl-4-Isobutoylcyclopentan-3-on.

Methyl-isobutyryl-ketopentamethylen.

Nach dem Vorgange von Claisen und unter Berücksichtigung der Versuche von W. Dieckmann[1]) über die Bildung von Ketopentamethylencarbonsäureäther bei der Einwirkung von Natrium auf Adipinsäureäther war es zu erwarten, dass der eben beschriebene Aether durch Natrium nach folgender Gleichung in ein Pentamethylenderivat verwandelt werden würde:



Diese Erwartung hat sich vollständig bestätigt.

In einem mit einem Kühler versehenen Erlenmeyer-Kolben wurden 4 g feingeschnittenes Natrium mit 32 g des Ketonsäureäthers übergossen und nach dem Eintreten der Reaction, welche sich durch Erwärmung und Wasserstoffentwicklung kundgiebt, 22 g Xylol hinzugefügt. Zunächst wurde die Erwärmung durch Abkühlen gemässigt, dann im Oelbade 3 Stunden auf 120—130° erwärmt. Da nur wenig unverändertes Natrium zurückgeblieben, wurde die braune Masse mit Wasser versetzt, einige Male ausgeäthert, und die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene ölige Diketon wurde darauf mit Kupferacetat in die Kupferverbindung verwandelt und diese aus Sprit umkrystallisirt. Ausbeute 20 g.

Die Kupferverbindung bildet seidenglänzende hellgrüne Nadeln, welche bei 120° getrocknet und analysirt wurden. Für die Formel $C_{20}H_{30}O_4Cu$.

Analyse: Ber. Procente: C 60.35, H 7.61, Cu 15.95.
Gef. » » 60.15, » 7.77, » 15.66.

Das Kupfersalz sublimirt beim Erhitzen zum Theil unzersetzt, am schönsten im Vacuum in concentrisch gruppirten Prismen. Es krystallisirt aus Ligroïn in glänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, löslich in warmem Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt.

Das Diketon, durch Zersetzen des Kupfersalzes mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, ist ein farbloses, unter 25 mm Druck bei 115—116° siedendes Oel. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{16}O_2$:

[1]) Diese Berichte 27, 102.

Ber. Procente: C 71.38, H 9.59.
Gef. » » 71.15, » 9.71.

Die Substanz ist ein leicht bewegliches Oel von süsslichem Geruch, ist leichter als Wasser, damit nicht mischbar. Sie verhält sich wie ein 1.3-Diketon, färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schön roth, löst sich in Natronlauge. Giebt mit Bisulfit eine krystallisirte Verbindung, mit Ammoniak zerfliessliche Nadeln. An der Luft färbt sie sich allmählich gelb.

Das Dioxim des Diketons krystallisirt beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser in büschelförmig vereinigten, dünnen Nädelchen vom Schmp. 144°. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{18}N_2O_2$.

Ber. Procente: C 60.54, H 9.15, N 14.17.
Gef. » » 60.27, » 9.36, » 14.37.

Das Dioxim ist in Alkalien und in Säuren löslich und spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab.

Hydrolyse des Diketons.

Beim Kochen mit Kalilauge wird das Diketon unter Wasseraufnahme gespalten und bildet die ursprüngliche Ketonsäure zurück. 4 g Diketon, 8 g Kali und 58 g Wasser lieferten nach 1½ stündigem Kochen 3.3 g Ketonsäure zurück. Neutrale, aus der alkalischen Lösung mit Aether ausziehbare Producte wurden nur spurenweise gebildet. Identificirung der Ketonsäure: Silbersalz glänzende Blättchen Ag ber. 36.82; gef. 36.68. Semicarbazon, Schmp. 153°. Oximidosäure charakteristische glänzende Blättchen vom Schmp. 103°. Für die Formel $C_{10}H_{19}NO_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 59.65, H 9.52, N 6.98.
Gef. » » 59.40, » 9.59, » 7.33.

2.6-Dimethyloctan-3-olsäure,

$$CH_3\dot{C}HCH(OH)CH_2CH_2\dot{C}HCH_2CO_2H.$$
$$\quad\quad\quad

Beim Destilliren im Vacuum spaltet die Alkoholsäure Wasser ab. Die Hauptfraction von 155—165° bei 25 mm Druck ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich in Sodalösung auch bei stundenlangem Schütteln nicht löst, dagegen von Natronlauge in der Wärme sofort gelöst wird. Gegen Permanganat ist die Substanz eine 1/4 Minute beständig und besitzt annähernd die Zusammensetzung des Lactons. Für die Formel $C_{10}H_{18}O_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 70.6, H 10.6.
Gef. » » 69.0. » 10.8.

Es dürfte hier das Lacton der Alkoholsäure vorliegen, falls — was leider versäumt worden ist — nachgewiesen wird, dass bei der Verseifung die ursprüngliche Säure regenerirt wird. Es wäre dies ein ε-Lacton.

Versuche das Hydroxyl in der Alkoholsäure durch Brom zu ersetzen und so zu einer ungesättigten Säure zu gelangen, führten zu keinem guten Resultat. Ebenso wenig gelang die Reduction der gebromten Säure mit Zinkstaub oder Jodwasserstoff. Es bildeten sich in letzterem Falle petroleumähnliche Kohlenwasserstoffe.

β-Methyladipinsäure.

Die Alkoholsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat β-Methyladipinsäure, was nicht auffallen kann, da Arth und Mehrländer diese Säure durch Oxydation des Menthols, Manasse und Rupe[1]) durch Oxydation des Menthons erhalten haben. Die Oxydation wurde auf dem Wasserbade vorgenommen, den Schmelzpunkt fand ich, wie Manasse und Rupe, bei 89°. Analyse: Die Formel $C_7H_{12}O_7$ verlangt.

Ber. Procente: C 52.47, H 7.56.
Gef. » » 52.36, » 7.61.

Im Uebrigen stimmte das Verhalten der Säure mit den Angaben der Autoren überein.

II. Ueber das Tetrahydrocarvon.

Das Tetrahydrocarvon wird bei der Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure zwar ebenso gespalten wie das Menthon, indessen ist die Isolirung der Oximidosäure wegen der geringeren Krystallisationsfähigkeit eine mühsame Operation und giebt nur eine geringe Ausbeute. Man verarbeitet daher zweckmässiger die rohe Oximidosäure sogleich auf Ketonsäure und kann dann aus dieser leicht zu reinigenden Substanz eventuell Oximidosäure darstellen.

---

[1]) Diese Berichte 27, 1818.

5-Isopropylheptan-2-onsäure,

$CH_3CO\,CH_2\,CH_2\,CH\,CH_3\,CO_2H$.

CH

CH_3 CH_3

50 g Tetrahydrocarvon wurden mit 40 g Amylnitrit gemischt und bei stetem Rühren und Eiskühlung im Laufe eines Tages 30 g conc. Salzsäure zugetropft. Die Flüssigkeit färbt sich erst braun, dann grün und endlich blau und scheidet allmählich unter schwacher Gasentwicklung Krystalle von Bisnitrosotetrahydrocarvon aus (2 g). Am folgenden Tage wurde die rohe Oximidosäure durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge, Ansäuern und Extrahiren mit Aether isolirt (24 g) und durch 2stündiges Kochen mit 12 Th. verdünnter Schwefelsäure in die Ketonsäure übergeführt. Zur Reinigung derselben führt man sie in das Semicarbazon über und spaltet dieses. Die bei der oben beschriebenen Operation gewonnene rohe Ketonsäure lieferte 15 g Semicarbazon, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Wasserzusatz in farblosen, bei 152—153° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Die Analyse führte zu der Formel $C_{11}H_{21}N_3O_3$:

Ber. Procente: C 54.26, H 8.70, N 17.31.
Gef. » » 54.48, » 8.74, » 17.17.

Die Spaltung des Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure führt zur Verschmierung, dagegen gelingt sie glatt bei Anwendung von Kalilauge.

In einem mit einem Rückflusskühler versehenen eisernen Topf wurden 18 g Semicarbazon mit der 15fachen Menge 20 proc. Kalilauge 2—3 Stunden gekocht, wobei Ströme von Ammoniak entwichen. Die durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene Ketonsäure (14 g) krystallisirt sofort. Für die Analyse wurde dieselbe noch im Vacuum destillirt und gab dann auf die Formel $C_{10}H_{18}O_3$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 64.47, H 9.75.
Gef. » » 64.16, 64.51, » 9.88, 9.80.

Die Isopropylheptanonsäure bildet farblose, zugespitzte Krystalle vom Schmp. 40° und dem Sdp. 192° bei 20 mm Druck. Aus heissem Wasser scheidet sie sich in Form eines langsam erstarrenden Oeles ab. Die Reduction mit Natrium und Alkohol gab keine günstigen Resultate.

Die daraus dargestellte Oximidosäure krystallisirt in rundlich ausgebildeten Krystallen, schmilzt bei 75—78°, wird von Säuren gespalten und ist in allen Beziehungen identisch mit der direct aus Tetrahydrocarvon gebildeten Substanz. Die Analyse beider Präparate stimmte auf die Formel $C_{10}H_{19}NO_3$:

Ber. Procente: C 59.65, H 9.52, N 6.98.
Gef. » » 59.48, 60.02, » 9.62, 9.79, » 7.05, 6.66.

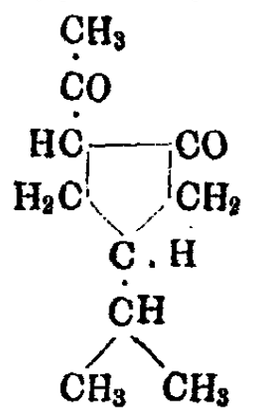
Das Präparat I war aus der reinen Ketonsäure, II aus Tetrahydrocarvon durch Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure gewonnen. Das Phenylhydrazon bildet sich beim Stehen einer mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzten verdünnten alkoholischen Lösung der Ketonsäure. Durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser werden gelbliche Nadeln vom Schmp. 102° erhalten. Die Analyse führt auf die Formel $C_{16}H_{24}N_2O_3$:

Ber. Procente: C 69.50, H 8.76, N 10.16.
Gef. » » 69.38, » 9.10, » 10.16.

Die Substanz zersetzt sich beim Aufbewahren.

Der Aethylester, dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung ist ein bei 143—146° unter 12 mm Druck siedendes, farbloses Oel von süsslichem Geruch.

1-Acetyl-4-isopropylcyclopentan-2-on.
Acetylisopropylketopentamethylen.



Zur Darstellung dieses Ketons wurde ebenso, wie oben beim Menthon angegeben worden, verfahren, und 13 g des Esters mit 1.6 g feingeschnittenem Natrium und 8 g Xylol digerirt. Das Kupfersalz (10 g) krystallisirt in hellgrünen, verfilzten Nädelchen. Analyse für die Formel $C_{20}H_{30}O_4Cu$:

Ber. Procente: C 60.35. H 7.61, Cu 15.95.
Gef. » » 60.15, » 7.94, » 15.78.

Dieses Kupfersalz verhält sich genau so wie das isomere Menthonderivat und giebt mit verdünnter Schwefelsäure das freie Diketon. Zur Reinigung wurde dasselbe bei vermindertem Druck destillirt und als ein farbloses, unter 25 mm Druck bei 130—132° siedendes, leichtbewegliches Oel von süsslichem Geruch erhalten. Bemerkenswerth ist, dass das isomere Diketon viel niedriger, bei 115—116°, siedet, es ist also die Eigenschaft der Menthonderivate, niedriger zu sieden als die Carvomenthonderivate, noch bei diesen entfernteren Abkömmlingen erhalten.

Ber. Procente: C 71.38, H 9.59.
Gef. » » 71.07, » 9.83.

Das Diketon ist wie sein Isomeres mit Wasser nicht mischbar, aber löslich in verdünnter Natronlauge und organischen Lösungs-

mitteln. Als 1.3-Diketon giebt es in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung, die von Aether aufgenommen wird. Seine Bisulfitverbindung krystallisirt in farblosen zugespitzten Nadeln. Das Dioxim krystallisirt beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung in glänzenden, linsenförmigen Krystallen, die sich bisweilen zu regelmässigen Sternen vereinigen vom Schmp. 165°.

Rückbildung der Isopropylheptanonsäure durch Hydrolyse des Diketons.

Das Diketon wird durch einstündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge ebenso wie sein Isomeres in die ursprüngliche Ketonsäure zurückgeführt. Identificirung: Bei 40° schmelzende Täfelchen. Das Semicarbazon schmolz bei 140—142°, also etwas niedriger als das oben beschriebene bei 152—153° schmelzende, indessen ist dies ohne Belang, da die erhaltene Menge zu gering war um eine Umkrystallisation zu gestatten.

Bisnitrosotetrahydrocarvon[1]).

Das Tetrahydrocarvon giebt eine viel geringere Ausbeute an dieser Verbindung als das Menthon, indessen liess sich dieselbe durch folgendes Verfahren[2]) bis auf 18 pCt. steigern.

50 g Tetrahydrocarvon wurden mit 33 g Aethylnitrit gemischt und dazu innerhalb von 6 Stunden 4 g Acetylchlorid unter Eiskühlung und beständigem Umrühren zugetropft, wobei die Verbindung unter Blaufärbung der Flüssigkeit und geringer Gasentwicklung allmälig Krystalle abscheidet. Am folgenden Tage wurden noch 21 g Aethylnitrit zugefügt und wieder 3 g Acetylchlorid in der nämlichen Weise zugetropft. Nach weiterem 12 stündigen Stehen in der Kälte wurden die Krystalle abfiltrirt; aus der syrupförmigen Lauge konnten grosse Mengen der oben beschriebenen Ketonsäure gewonnen werden.

Die Krystalle wurden mit Methylalkohol gewaschen, in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Das Bisnitrosotetrahydrocarvon bildet so farblose rhombische Täfelchen und dicke Prismen von starkem Glanz, es löst sich schwierig in Aether und krystallisirt daraus beim Verdunsten in zolllangen Nadeln. Der Körper schmilzt bei 119° unter Aufschäumen. Die Analyse führt auf die Formel $C_{20}H_{34}N_2O_4$:

Analyse: Ber. Procente: C 65.57, H 9.29, N 7.65.
Gef. » » 65.68, » 9.70, » 7.80.

Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure.

Als 5 g Bisnitrosotetrahydrocarvon in einer gläsernen Kugelmühle[3]) mit 25 g frisch bereitetem Aether-Chlorwasserstoff unter

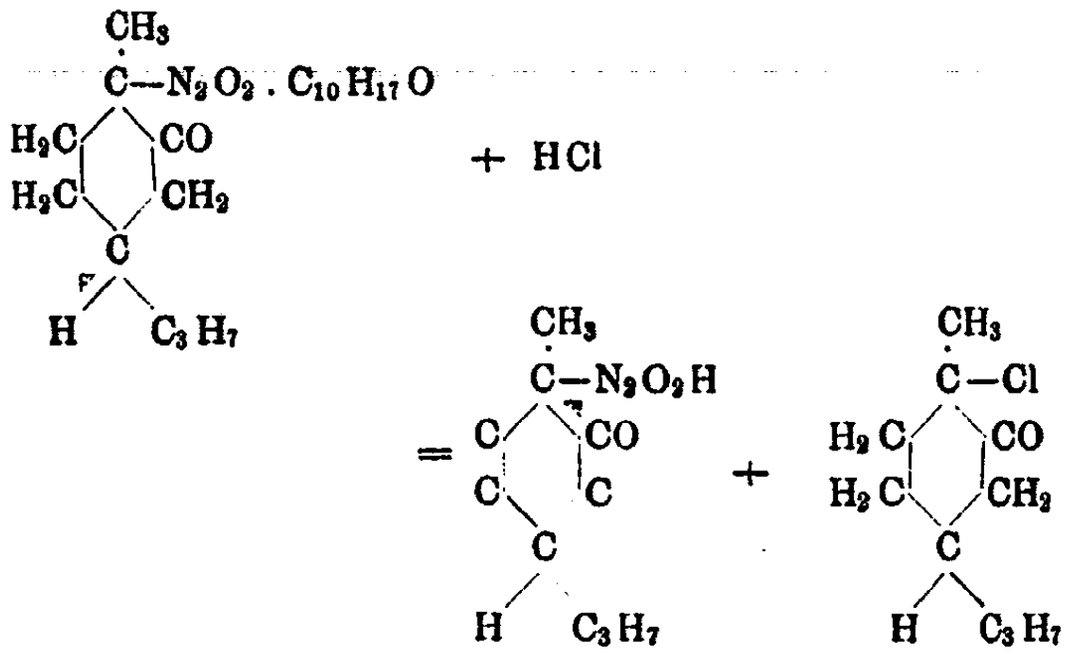
[1]) Diese Berichte 28, 1588. [2]) Diese Berichte 28, 641.

[3]) Bestehend aus einem mit Glaskugeln beschickten und in geeigneter Stellung von einer Turbine gedrehten Erlenmeyer-Kolben.

Eiskühlung durchgeschüttelt wurden, war nach ½ Stunde Lösung eingetreten. Nach 1 stündigem Stehen in der Kälte wurde die Salzsäure mit Eis entfernt, und der Aether mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Das ätherische Extract der angesäuerten alkalischen Lösung lieferte eine ölige Säure, welche nach der Entfernung einer beigemengten stärkeren Säure mittels Bicarbonat zu einer Krystallmasse erstarrte (1.3 g), welche durch Ausspritzung der alkoholischen Lösung gereinigt wurde. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{10}H_{18}N_2O_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 56.02, H 8.47, N 13.11.
Gef. » » 56.09, » 8.52, » 13.34.

Da in dem ersten ätherischen Auszug ein gechlortes Keton gefunden wurde, verläuft also die Spaltung der Bisnitrosylsäure genau wie beim Bisnitrosomenthon:



Die Bisnitrosylsäure krystallisirt in anscheinend rechtwinkligen Blättchen, welche bei 82° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist löslich in Alkalien und in Soda, unlöslich in Bicarbonat, leichtlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes giebt mit Kupfersulfat eine hellgrüne, krystallinische Fällung.

Oximidosäure aus Bisnitrosotetrahydrocarvon.

Obgleich das gleichzeitige Auftreten der Ketonsäure und der Bisnitrosoverbindung bei der Behandlung des Menthons und des Tetrahydrocarvons mit Amylnitrit und Salzsäure es wahrscheinlich macht, dass die Bisnitrosogruppe in die Stellung 1. tritt, so lag doch noch kein direkter Beweis vor. Die vorstehende Reaction hat nun einen solchen geliefert, indem bei der Sprengung des Bisnitrosotetrahydrocarvons mit Salzsäure als Nebenproduct die Oximidosäure erhalten wurde. Man könnte zwar einwenden, dass die von einer andern Stelle abgespaltene Nitrosogruppe zu der Sprengung der Kette Verwendung fände, indessen ist diese Erklärung dem Gesammtverhalten gegenüber höchst unwahrscheinlich. Die Oximidosäure findet sich in

dem Auszug der rohen Bisnitrosylsäure mit Bicarbonat (0.6 g). Identificirung: Schmp. 75—77°, ansteckbar durch die Oximidosäure, giebt beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin und eine Ketonsäure, welche ein bei 151—152° schmelzendes Semicarbazon liefert.

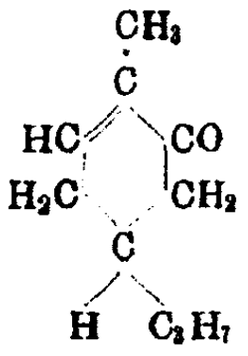
Neues Terpenon, $C_{10}H_{16}O$.

Bei der Darstellung der Bisnitrosylsäure bleibt im Aether gechlortes Keton zurück, welches seiner Entstehung nach das Chlor in 1. enthalten muss. Zur Abspaltung von Chlorwasserstoff wurde das ölige Keton mit Eisessig und Natriumacetat ½ Stunde und dann zur Zersetzung von etwa gebildeten Acetaten ½ Stunde nach Zusatz von Natronlauge gekocht. Das Aceton wurde nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge ging bei 233—235° corr. über. Der Geruch ist kümmelähnlich, Ausbeute aus 15 g Bisnitrosoverbindung im Ganzen 8 g. Gegen Permanganat verhält es sich ungesättigt. Das Semicarbazon krystallisirt aus Alkohol bei vorsichtigem Wasserzusatz in sternförmig verwachsenen schräg abgestutzten Prismen und Nädelchen. Die Analyse zeigte, dass hierbei eine Wasseraufnahme stattgefunden, indem sie für die Formel $C_{11}H_{21}N_3O_2$ stimmte:

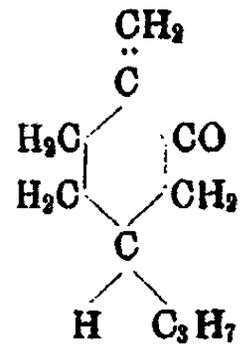
Analyse: Ber. Procente: C 58.08, H 9.31.
Gef. » » 58.24, 58.32, » 9.57, 9.57.

Der Schmelzpunkt wurde bei 222—223° gefunden (Baeyer 224°).

Baeyer hatte bestimmt erwartet, dass dieses Keton mit dem Carvotanaceton identisch sein würde[1]). Es ist dieses aber nicht der Fall, da der Siedepunkt etwas höher liegt, und Wallach neuerdings den von Baeyer gefundenen Schmelzpunkt des Semicarbazons des Carvotanacetons 177—178°[2]) bestätigt hat. Am meisten Aehnlichkeit hat das neue Keton noch mit dem Carvenon Wallach's, welches bei 233° siedet und ein bei 200—201° schmelzendes Semicarbazon liefert (Wallach l. c.). Dieses Semicarbazon enthält aber kein aufgenommenes Wasser nach Wallach's Analyse. Das Keton scheint demnach mit keinem bekannten identisch zu sein, was deshalb besonders interessant ist, weil ihm nach dem Stande unserer Kenntnisse die Formel

I. 

oder

II. 

zugeschrieben werden muss.

[1]) Diese Berichte 28, 1589.

[2]) Diese Berichte 28, 1959.

Leider war die mir zu Gebote stehende Menge zu gering um weitere Versuche mit dem Körper anzustellen, jedoch ist zu bemerken, dass der hohe Siedepunkt, sowie die Wasseraufnahme bei der Semicarbazonbildung eher für die Formel II spricht, wonach das neue Keton das Pulegon der Carvonreihe wäre.

Darstellung der Isopropylheptanonsäure durch directe Oxydation des Tetrahydrocarvons.

Die schlechte Ausbeute an Ketonsäure vermittelst der Amylnitritmethode veranlasste mich das Tetrahydrocarvon mit Permanganat zu oxydiren. 10 g Keton wurden bei 40—45° mit allmählich zugesetzter 4 procentiger Permanganatlösung oxydirt, was zwei Tage in Anspruch nahm. Hieraus wurden 4.5 g Semicarbazon erhalten, also die anderthalbfache Menge des auf dem anderen Wege gewonnenen. Schmelzpunkt des Semicarbazons 152—153°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.31.
Gef. » » 17.39.

Oxydation des Tetrahydrocarvons zu Isopropylbernsteinsäure.

Bei kräftiger Oxydation des Tetrahydrocarvons mit Permanganat bildet sich Isopropylbernsteinsäure. 10 g Tetrahydrocarvon wurden mit 50 Theile Sodalösung zum Sieden erhitzt und 5 procentige Permanganatlösung bis zum Stehenbleiben der rothen Farbe eingetropft, wozu 105 g Permanganat und zwei Stunden Zeit erforderlich waren. Die in üblicher Weise erhaltene Säure erstarrte nach dem Verjagen der flüchtigen Säuren zu einem Krystallkuchen von 5 g Gewicht. Die Säure wurde nach den Angaben Kachler's[1]) durch das Kalksalz gereinigt, und mit Thierkohle entfärbt. Sie bildete kurze, zu kugligen Aggregaten vereinigte Prismen vom Schmp. 114—115°. Bei der von mir nach Kachler's Vorschrift aus Camphersäure dargestellten Probe fand ich den Schmp. 115—116°. Im Uebrigen stimmten ebenfalls alle anderen Eigenschaften überein.

Ebenso entsteht die Isopropylbernsteinsäure, wenn man das erste Oxydationsproduct des Tetrahydrocarvons, die Ketonsäure, in der eben beschriebenen Weise oxydirt. Die so erhaltene Säure zeigt aber einen etwas zu niedrigen Schmelzpunkt und einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, was auf eine Beimengung von Isopropylglutarsäure, oder Isopropyladipinsäure hindeutet. Dass letztere Säure nicht erhalten wurde ist bemerkenswerth, da Manasse und Rupe[2]) bei der Oxydation von Menthon β-Methyladipinsäure in beinahe quantitativer Ausbeute erhalten haben.

---

[1]) Ann. d. Chem. 169, 168.

[2]) Diese Berichte 27, 1818.

Um die Isopropyladipinsäure zu erhalten, habe ich schliesslich die Ketonsäure mit Bromnatron behandelt, und neben Bromoform eine ölige Säure erhalten, die beginnende Krystallisation zeigte. Es fehlte mir aber an Zeit, diese Säure genauer zu studiren.

Die Beziehungen dieser Säuren zu einander ergeben sich aus folgenden Formeln:

$$CH_3CO\,CH_2\,CH_2\,\dot{C}H\,CH_2\,CO_2H$$
$$C_3H_7$$

Ketonsäure.

$$CO_2H\,CH_2\,CH_2\,\dot{C}H\,CH_2\,CO_2H$$
$$C_3H_7.$$

β-Isopropyladipinsäure.

$$CO_2H\,CH_2\,\dot{C}H\,CO_2H$$
$$C_3H_7$$

Isopropylbernsteinsäure.

---

8. P. Friedlaender und S. Zinberg: Ueber einige 1.7-Derivate der Naphtalinreihe. (Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate II).

(Eingegangen am 14. August.)

Das Ausgangsmaterial für die nachstehend beschriebenen 1.7-Derivate bildete die schon von K. Koenig[1]) beschriebene Disulfo-α-naphtolcarbonsäure, welche sich beim Sulfuriren von α-Naphtolcarbonsäure mit 4 Th. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade bildet. Es entsteht hierbei zunächst 1.2.4-Naphtolcarbonsulfosäure, bei weiterem Sulfuriren tritt eine zweite Sulfogruppe in die Stellung 7; die gebildete Disulfosäure kann durch Versetzen mit conc. Kochsalzlösung von gleichzeitig in sehr geringer Menge entstandener 1.2.4.6-Verbindung getrennt und als saures Natronsalz abgeschieden werden. Die Säure wurde von Koenig bereits durch Darstellung des sauren Kalium- und des neutralen Baryumsalzes charakterisirt. Wir erwähnen noch das saure Natriumsalz, welches aus der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung in gut ausgebildeten compacten Tafeln auskrystallisirt und die Zusammensetzung

$$C_{10}H_4(COOH)(OH)(SO_3Na)_2 + 6H_2O$$

besitzt;

Analyse: Ber. Procente: H_2O 21.6, Na 9.2
Gef. » » 21.43, » 8.81

[1]) Diese Berichte 22, 788; 23, 806.

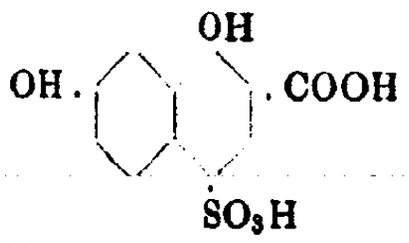
und das saure Baryumsalz von der Formel

$$(C_{10}H_4COOHOHSO_3HSO_3)_2Ba + 6H_2O$$

in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nädelchen (ber. Ba 25.51, gef. 25.64 pCt.).

Die schwach saure Lösung der Säure wird durch wenig Eisenchlorid violetblau gefärbt, die Färbung schlägt auf Zusatz von Soda in Braunroth um. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren (3 proc. Schwefelsäure) verliert sie glatt die Carboxylgruppe und geht in 1.4.7-Naphtoldisulfosäure über. Ihre Azoderivate sind mit denen der Naphtoldisulfosäure identisch.

Dioxynaphtoëmonosulfosäure,



Der Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl erfolgt leicht und glatt beim Schmelzen der Disulfonaphtolcarbonsäure mit ca. 4 Theilen Aetznatron bei 220—240°. Der Verlauf der Reaction lässt sich an dem zunehmenden Dickwerden der Schmelze erkennen und an der fortschreitenden Bildung von Na_2SO_3 titrimetrisch mit Jodlösung bestimmen. Doch muss hierbei die schweflige Säure aus einer stark angesäuerten Probe der Schmelze durch Uebertreiben isolirt werden, da die gebildete Dioxynaphtoëmonosulfosäure freies Jod absorbirt und die Endreaction stört.

Nach beendigtem Schmelzen wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Beim Erkalten scheidet sich das saure Natronsalz in weissen Nadeln fast vollständig ab und kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig rein erhalten werden. (Ausbeute 50—60 pCt. der angewandten Disulfosäure.) Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser in derben Nadeln, welche in Wasser bedeutend schwerer löslich sind als das Ausgangsproduct;

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(OH)_2COOHSO_3Na$.

Procente: Na 7.52.

Gef. » » 7.76.

Das Baryumsalz ist einmal abgeschieden auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Silbersalze werden beim Kochen reducirt. Die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich und bräunen sich langsam beim Stehen ihrer wässrigen Lösung an der Luft durch Oxydation. Charakteristisch für die Säure ist ihr saures Anilinsalz, welches von verdünnten Mineralsäuren sehr schwer, von Alkalien sehr leicht zersetzt wird und in schwer löslichen silberglänzenden Blättchen krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(OH)_2COOHSO_3H . H_2NH_5C_6$.

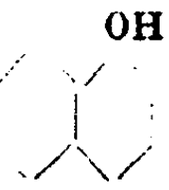
Procente: N 3.71.

Gef. » » 3.44.

Eisenchlorid färbt die schwach saure Lösung der Säure grünlichblau (indigblau). Die Azoderivate sind blauroth gefärbt und verändern ihre Nuance auf Zusatz von Säuren oder Aetzalkalien. Die Combination mit Diazobenzol ist in Alkalien leicht, in verdünnten Säuren ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in dunkel braunvioletten Nädelchen. Ihre durch Zinkstaub in der Hitze entfärbte ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft auf Filtrirpapier vorübergehend rosaroth, dann bräunlich. (Die Reductionsproducte der Disulfonaphtolcarbonazofarbstoffe geben unter denselben Bedingungen — wie alle Naphtolorthoazofarbstoffe — eine bleibende, intensiv blaue Färbung).

Die oben angenommene Constitution der Säure war a priori wahrscheinlich aus der Erwägung, dass nach den bisherigen Erfahrungen über die Festigkeit der Bindung von Sulfogruppen im Naphtalinkern[1]) die Sulfogruppe 7 sehr leicht, die Sulfogruppe 4 (z. B. in 1.4-Naphtolsulfosäure) dagegen sehr schwer gegen Hydroxyl beim Schmelzen mit Aetznatron ausgetauscht wird. Umgekehrt spalten verdünnte Mineralsäuren in der Hitze und Natriumamalgam die Sulfogruppe 4 sehr leicht, die Sulfogruppe 7 dagegen sehr schwer ab.

Es war ferner zu erwarten, dass sich die Carboxylgruppe der Säure verhältnissmässig leicht würde eliminiren lassen. Es gelang uns in der That, durch geeignete Versuchsbedingungen aus der Säure sowohl einerseits die Sulfogruppe wie andrerseits die Carboxylgruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und die Constitution durch Ueberführung in bekannte Substitutionsproducte mit aller Schärfe festzustellen.

Dioxynaphtoësäure, 

Die Elimination der Sulfogruppe 4 der Oxynaphtolcarbonmonosulfosäure erfolgt glatt und quantitativ bei kurzem Erhitzen derselben mit 50 pCt. Schwefelsäure auf 140°. Die Carboxylgruppe bleibt unter diesen Bedingungen vollständig erhalten, offenbar weil sich die entstandene Dioxynaphtoësäure durch Abscheidung der weiteren Zersetzung entzieht. Die anfangs klare Lösung erstarrt nach wenigen Minuten zu einem Brei fast farbloser Kryställchen, die zur völligen Reinigung nur einmal aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt zu werden brauchen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(OH)_2COOH$.

Procente: C 64.47, H 3.92.

Gef. » » 64.78, » 4.27.

---

[1]) P. Friedlaender und Ph. Lucht.

Dioxynaphtoësäure löst sich kaum in Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, und krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure in langen farblosen Nadeln, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen.

Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blau.

Die Alkalisalze der Säure lösen sich in Wasser sehr leicht mit schwach blauer Fluorescenz. Das Baryumsalz (durch Erwärmen mit Baryumcarbonat erhalten) ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in langen glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $(C_{10}H_5(OH)_2COO)_2Ba + 4H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: Ba 22.24.
Gef. » » 22.00, 22.15.

Die Esterificirung erfolgt langsam und unvollständig beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol.

Bemerkenswerth ist die — im Vergleich zur α-Naphtolcarbonsäure grosse — Festigkeit der Carboxylgruppe. Beim Kochen mit Wasser findet keine Veränderung statt, erst beim Erhitzen im Rohr auf 160° wird Kohlensäure abgespalten. Dieselbe Reaction erfolgt beim Erhitzen der Säure auf ihren Schmelzpunkt, ferner beim Kochen mit *o*-Nitrotoluol, am glattesten merkwürdiger Weise beim Kochen mit Anilin. Nach beendigter Kohlensäureentwicklung bleibt nach dem Abtreiben des Anilins mit Wasserdampf eine in heissem Wasser leicht lösliche Verbindung zurück, die beim Abkühlen in langen Nadeln krystallisirt und mit dem von A. Emmert[1]) aus 2.8-Naphtolsulfosäure (Croceïnsäure) dargestellten

1.7-Dioxynaphtalin

identisch ist. Wir fanden den Schmelzpunkt desselben 3° niedriger als angegeben (175° statt 178°) und die Reaction gegen Eisenchlorid insofern abweichend, als bei vorsichtigem Zusatz zur wässrigen Lösung sich zunächst eine weissliche Trübung bildet (wie bei α-Naphtol), die erst durch mehr Eisenchlorid blau gefärbt wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(HO)_2$.
Procente: C 75.0, H 5.00.
Gef. » » 75.4, » 5.33.

7-Amido-1-naphtol.

Conc. wässriges Ammoniak spaltet bei höherer Temperatur gleichfalls Kohlensäure aus Dioxynaphtoësäure ab. Gleichzeitig werden hierbei aber je nach den Versuchsbedingungen eine oder beide Hydroxylgruppen durch Amid ersetzt. Bei 170—180° entsteht ausschliesslich Amidonaphtol, bei 200—210° bereits 1.7-Naphtylendiamin, das sich durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge leicht

[1]) Ann. d. Chem. 241, 371.

von ersterem trennen lässt. Es zeigte sämmtliche Eigenschaften der von Friedlaender und Szymanski[1]) dargestellten Verbindung. Amidonaphtol löst sich sowohl in Säuren wie in Aetzalkalien, fällt aus salzsaurer Lösung auf Zusatz von Natriumbicarbonat als leicht zersetzlicher, sich schnell bräunender krystallinischer Niederschlag aus und wird am besten durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Ligroïn gereinigt. Eine Stickstoffbestimmung gab keine ganz scharfen Zahlen (ber. N 8.8, gef. 7.9).

Die (alkalilösliche) Monoacetylverbindung bildet sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Essigsäure in weissen Nadeln vom Schmp. 210—211°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6OH.NHCOCO_3$.

Procente: C 71.69, H 5.47, N 6.96.

Gef. » » 71.08, » 5.26, » 6.80.

Eisenchlorid färbt die Lösung des Amidonaphtols schmutzigviolett.

Eine isomere Verbindung von derselben Stellung, welche die Amido- und Hydroxylgruppe vertauscht enthält, das

1-Amido-7-naphtol,

wurde von Friedlaender und Szymanski (l. c.) in kleiner Menge bei der Reduction von 1.7-Nitronaphtol erhalten, jedoch nicht näher beschrieben. Bequemer erhält man sie nach einer Angabe von L. Cassella & Co.[2]) durch Erhitzen von 1.7-Naphtylaminsulfosäure (δ-Säure von Clève) mit Aetznatron auf 250—260°. Wir verdanken Hrn. Dr. Kielbasinski darüber folgende Angaben.

Die Verbindung löst sich, wie bereits angegeben, leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwerer in Aether, sehr schwer in Benzol und Ligroïn. Zur Reinigung wird sie zweckmässig aus Xylol, dann aus Wasser umkrystallisirt. Glänzende, schwach bräunlich gefärbte Nadeln, die sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens etwas über 200° (ohne zu schmelzen) zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6NH_2OH$.

Procente: C 75.65, H 5.66, N 8.81.

Gef. » » 75.47, » 5.82, » 8.56.

Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid grünblau, die salzsaure grün unter Bildung eines Niederschlages derselben Farbe. Bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine alkalilösliche Monoacetylverbindung, die aus verdünnter Essigsäure in dicken Tafeln vom Schmelzpunkt 165° krystallisirt.

Amidonaphtol vereinigt sich sowohl mit Alkalien wie mit Mineralsäuren zu Salzen, deren Lösungen violetblau fluoresciren. Das

[1]) Diese Berichte 25, 2082. [2]) D. R.-P. 69485.

Sulfat ist ziemlich schwer löslich. Mit Diazoverbindungen vereinigt es sich zu Azofarbstoffen, die je nach den Versuchsbedingungen völlig verschiedene Eigenschaften zeigen. So liefert es in schwach essigsaurer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure einen Farbstoff, dessen Alkalisalze rothviolet gefärbt sind, während die in Wasser fast unlösliche freie Farbstoffsäure blauviolet gefärbt ist. Unter diesen Bedingungen wirkt offenbar die Amidogruppe orientirend, sodass der Eintritt der Diazogruppe in der Parastellung zum Amid erfolgt.

In alkalischer Lösung dagegen entsteht mit Diazobenzolsulfosäure ein blauvioletter Farbstoff, dessen Nuance beim Ansäuern in Gelbbraun umschlägt.

Aehnliche Verschiedenheiten zeigen auch die sauren resp. alkalischen Combinationen des 7.1-Amidonaphtols.

---

4. W. Marckwald: Ueber ein bequemes Verfahren zur Gewinnung der Linksweinsäure.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. November vom Verfasser.)

Das bei weitem bequemste Verfahren zur Gewinnung der Linksweinsäure aus Traubensäure ist von Bremer angegeben worden. Dieser fand, dass aus einer heissen wässrigen Lösung von Traubensäure auf Zusatz der äquimolekularen Menge von Cinchonin vorwiegend das saure Cinchoninsalz der *l*-Weinsäure auskrystallisirt. Wird dieses Salz aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem es sehr viel schwerer löslich ist, als das entsprechende Salz der *d*-Weinsäure, so wird es vollkommen rein erhalten. Diese letztere Operation ist wegen der Schwerlöslichkeit des *l*-Tartrats in siedendem Alkohol beschwerlich, wenn es sich um die Verarbeitung grösserer Mengen handelt. Dieser Schwierigkeit kann man durch eine kleine Abänderung des Bremer'schen Verfahrens begegnen, die es gestattet, die *l*-Weinsäure leicht und nahezu quantitativ aus der Traubensäure zu gewinnen.

Zu dem Zweck trägt man in eine siedende, wässrige Lösung von Traubensäure die Hälfte des zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Cinchonins (es wurde Rohbase angewandt) portionsweise ein und fügt soviel Wasser zu, als zur Bildung einer klaren Lösung erforderlich ist. Beim Erkalten krystallisirt reines *l*-weinsaures Cinchonin aus, das nach eintägigem Stehen abfiltrirt wird. Die Ausbeute beträgt etwa zwei Drittel der Theorie.

Im Filtrat beginnt nach einiger Zeit eine Krystallisation von saurem *d*-weinsaurem Cinchonin, die nach 2 Tagen abgesaugt wird.

Die Mutterlauge wird nun in 2 gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte mit Ammoniak, die andere mit Natronlauge genau neutralisirt, von ausgefälltem Cinchonin abfiltrirt und die Filtrate vereinigt stark eingedampft. Nach dem Einengen der Lösung krystallisirt beim Erkalten *d*-weinsaures Natrium-Ammonium aus. Man lässt die Lösung so lange weiter eindunsten, bis sie optisch inactiv oder schwach linksdrehend geworden ist. Durch das Bleisalz hindurchgehend kann man auf diese Weise die unverbrauchte Traubensäure quantitativ zurückgewinnen und von Neuem auf *l*-Weinsäure verarbeiten.

Das *l*-Bitartrat des Cinchonins wird ebenfalls in der bekannten Weise durch Ueberführung in das Bleisalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure auf *l*-Weinsäure verarbeitet. Dieselbe zeigte beim wiederholten Darstellungen nach dem beschriebenen Verfahren stets das richtige Drehungsvermögen. Jedenfalls wird man bei der Verarbeitung grösserer Mengen gut thun, sich vor der Aufarbeitung des gesammten Cinchoninsalzes durch einen Vorversuch von der Reinheit desselben zu überzeugen und dasselbe, wenn die daraus gewonnene *l*-Weinsäure nicht das ganz richtige Drehungsvermögen zeigen sollte, durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser fast ohne Verlust völlig rein gewinnen.

Berlin, im December 1895.

---

5. W. Marckwald: Ueber die optisch activen α-Pipecoline und das sogenannte Isopipecolin.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Spaltung optisch inactiver Basen, welche im Molekül ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, in die beiden optisch activen Bestandtheile ist bisher noch in keinem Falle erreicht worden. Die zuerst von Ladenburg zur Gewinnung optisch activer Verbindungen der Piperidinreihe aus synthetisch dargestellten Basen angewandte Methode, die in der fractionirten Krystallisation der Bitartrate besteht, ist bisher allein zu diesem Zwecke angewendet worden. Mit Hülfe derselben gelingt es mehr oder weniger leicht, diejenigen der beiden optisch activen Modificationen in reinem Zustande zu gewinnen, welche das schwerer lösliche Bitartrat bildet. Die andere Modification ist dagegen bisher immer nur von viel schwächerem Drehungsvermögen erhalten worden.

Es ist nun aus der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie unmittelbar zu folgern, dass das rechtsweinsaure Salz der einen optischen

Modification einer Base und das linksweinsaure Salz der anderen Modification in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften dieselbe Uebereinstimmung zeigen müssen, wie alle Paare chemischer Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, deren molekularer Bau vollkommene Symmetrie zeigt. Wenn man demnach in dem Ladenburg'schen Verfahren die Rechtsweinsäure durch die Linksweinsäure ersetzt, so muss man zu der entgegengesetzt activen Base mit derselben Leichtigkeit gelangen. Durch geeignete Combination der beiden Methoden wird man eine vollkommene Spaltung der Basen in die beiden Modificationen durchführen können.

Auf diesem Wege habe ich das α-Pipecolin in die Rechts- und Linksform zerlegt. Die Darstellung des d-α-Pipecolins hat Ladenburg[1]) beschrieben. Er erhielt durch Eindampfen des α-Pipecolinbitartrats einen Syrup, dessen Krystallisation er durch einige Kryställchen von d-Coniinbitartrat anregte. Das von der Mutterlauge befreite Salz musste sehr häufig umkrystallisirt werden, bis es unter »grossem Aufwand von Zeit und Material« den Schmelzpunkt von 65° zeigte und dann reines d-Pipecolin lieferte, welches im 100 mm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = 31.87°$ zeigte. Bei der Wiederholung dieser Versuche bin ich zu einem diesen Angaben gegenüber überraschend günstigen Resultat gelangt und will daher die von mir eingehaltenen Bedingungen genau angeben. Den Syrup, der beim Eindampfen der Pipecolinbitartratlösung hinterblieb, brachte ich mangels des von Ladenburg angewandten Coniinbitartrats mit Hülfe einiger Kryställchen von saurem traubensaurem α-Pipecolin, welches unten näher beschrieben werden soll, zur Krystallisation. Der Krystallbrei wurde mit etwa einem Drittel seines Gewichtes Wasser verrieben, abgesogen und in heissem Wasser (etwa 4 ccm auf 10 g) gelöst. Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten völlig reines Bitartrat des d-Pipecolins, welches im Schmelzpunkt und im Drehungsvermögen der Base durchaus der Beschreibung Ladenburgs entsprach. Die Ausbeute betrug annähernd die Hälfte der Theorie. Aus den Mutterlaugen liess sich nur noch wenig krystallisirtes Product gewinnen. Nach Abscheidung desselben wurde aus dem Syrup die Base frei gemacht und nunmehr in das saure linksweinsaure Salz übergeführt. Das nach dem Eindampfen der Lösung ausgeschiedene Salz war ebenfalls nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein und stellte saures l-weinsaures l-Pipecolin dar. Aus den Mutterlaugen konnte man wiederum die Base abscheiden und durch abwechselnde Umwandlung in Rechts- und Linkstartrat eine nahezu quantitative Spaltung des α-Pipecolins in die beiden activen Formen durchführen.

---

[1]) Ann. d. Chem. 247, 64; Diese Berichte 26, 860, 27, 856.

Das *l*-Pipecolin-*l*-bitartrat gleicht, wie zu erwarten war, dem *d*-Pipecolin-*d*-bitartrat vollkommen. Es schmilzt, wie jenes, bei 65—66°. Beide enthalten, wie die folgenden Analysen zeigen, 2 Mol. Krystallwasser, die sie im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur noch nicht, bei 40° aber vollkommen verlieren, indem sie in die bei 111—112° schmelzenden, wasserfreien Salze übergehen:

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}N . C_4H_6O_6 + 2H_2O$.

		Procente:	H_2O	12.6,	$C_4H_6O_6$ 52.7.
Gef. *d*-Salz	»	»	12.4,	»	52.4.
» *l*-Salz	»	»	12.5,	»	52.4.

Ber. für $C_6H_{13}N . C_4H_6O_6$.

	Procente:	$C_4H_6O_6$	60.2.
Gef. *d*-Salz	»	»	60.4.
» *l*-Salz	»	»	60.5.

Durch die von Hrn. Dr. A. Fock ausgeführte krystallographische Untersuchung erwiesen sich die Salze als enantiomorph. Die mir durch Hrn. Dr. Fock gütigst mitgetheilten Messungsergebnisse lauten:

d-Pipecolin-*d*-bitartrat.

l-Pipecolin-*l*-bitartrat.

Krystallform: monoklin, hemimorph.

$a : b : c = 1.1698 : 1 : 1.7477$; $\beta = 81° 20'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0P$, $m = \{110\} \infty P$, $q = \{011\} \frac{1}{2}P\infty$, $r = \{\bar{1}01\} + P\infty$ und $s = \{203\} - \frac{2}{3}P\infty$.

Die farblosen Krystalle sind lang prismatisch nach der Symmetrieaxe und bis ½ mm dick, 10 mm lang. Von den Querflächen herrschen $a\{100\}$ und $c\{001\}$ vor, während $r = \{\bar{1}01\}$ und $s = \{203\}$ mehr zurücktreten. Letztere Form fehlt vielfach auch ganz. Was die Endflächen anbetrifft, so erscheint an dem einen Ende $m = \{110\}$ und an dem andern $q = \{001\}$. Beide nebeneinander wurden nicht beobachtet. Bei dem *d*-Pipecolin-*d*-bitartrat liegt $q = \{011\}$ rechts und $m = \{110\}$ links; bei dem *l*-Pipecolin-*l*-bitartrat dagegen $q = \{011\}$ links und $m = \{110\}$ rechts.

	Beobachtet	Berechnet
a : c = (100) : (001)	81° 20′	—
a : r = ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01)	36° 21′	—
a : m = (100) : (110)	49° 9′	—
a : s = (100) : (203)	41° 7′	40° 50′
c : m = (001) : (110)	84° 27′	84° 21′
a : q = (100) : (011)	85° 31′	85° 40′
r : m = ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10)	—	58° 13′
s : m = (203) : (110)	60° 3′	60° 00′
r : q = ($\bar{1}$01) : (011)	76° 39′	76° 33′
s : q = (203) : (011)	—	67° 37′

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Auslöschungsrichtungen auf den Querflächen parallel und senkrecht zu den Kanten. Durch die Querflächen treten keine optischen Axen aus.

Das aus dem *l*-Tartrat abgeschiedene *l*-α-Pipecolin zeigte im 100 mm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = -32.0°$, drehte also ebenso stark nach links wie das *d*-α-Pipecolin nach rechts. Die Salze beider Basen zeigten völlige Uebereinstimmung. Zum Vergleiche sowohl unter sich, wie mit den entsprechenden Salzen der inactiven Base wurden die in der folgenden Tabelle enthaltenen Salze dargestellt.

	Schmelzpunkte der activen Salze	Schmelzpunkte des inactiven Salzes
$C_6H_{13}N.HCl$	190°	205° [1]
$(C_6H_{13}N.HJ)_2CdJ_2$	147°	131°
$(C_6H_{13}N)_2.H_2PtCl_6$	194°	186°
$C_6H_{68}N.HAuCl_4$	131—132°	118—119°
$C_6H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3OH$	116—117°	127—128°
$C_6H_{12}N.CS.SH.C_6H_{13}N$ [2]	141—142°	126° [3]

Ein besonderes Interesse hatte die Reindarstellung des *d*-Pipecolin-*l*-bitartrats und des *l*-Pipecolin-*d*-bitartrats. Diese Salze wurden, ausgehend von den reinen Basen, leicht krystallisirt erhalten. Sie sind äusserst löslich in Wasser, aber nicht zerfliesslich. Sie krystallisiren mit einem Molekül Wasser in der gleichen Form, deren nähere Untersuchung Hr. Dr. Fock in Angriff genommen hat. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 45—46°. Beide verlieren im evacuirten Exsiccator bei 35° das Krystallwasser vollkommen und schmelzen dann bei 126°. Auch beim Verreiben mit absolutem Alkohol verlieren die beiden Salze ihr Krystallwasser und scheiden sich aus einer heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in Krystallen der wasserfreien Salze ab.

---

[1]) Ladenburg giebt 189° an.

[2]) Aus heissem Ligroïn krystallisirt und der Schmelzpunkt wegen der grossen Flüchtigkeit im zugeschmolzenen Capillarröhrchen bestimmt.

[3]) Ladenburg giebt 118—119° an.

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}N . C_4H_6O_6 + H_2O$.

Procente: H_2O 6.7, $C_4H_6O_6$ 56.2.

Gef. *l*-Tartrat » » 6.6, » 56.0.

» *d*-Tartrat » » 6.6, » 55.9.

Ber. für $C_6H_{13}N . C_4H_6O_6$.

Procente: $C_4H_6O_6$ 60.2.

Gef. *l*-Tartrat » » 60.5.

» *d*-Tartrat » » 60.2.

Saures traubensaures α-Pipecolin.

Dieses Salz wurde sowohl durch Vermischen äquimolekularer Mengen von Traubensäure und inactivem α-Pipecolin, wie auch durch Vermischen genau gleicher Mengen von *d*-Pipecolin-*d*-bitartrat und *l*-Pipecolin-*l*-bitartrat, oder endlich von *d*-Pipecolin-*l*-bitartrat und *l*-Pipecolin-*d*-bitartrat dargestellt. Es krystallisirt mit einem Molekül Wasser, das sehr fest gebunden ist und im evacuirten Exsiccator bei 40°, im Luftbade bei 70° noch nicht entweicht. Es schmilzt bei 85°. Da sich der Wassergehalt nicht direct bestimmen liess, konnte er nur aus dem Traubensäuregehalt erschlossen werden.

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}N . C_4H_6O_6 + H_2O$.

Procente: $C_4H_6O_6$ 56.2.

Gef. » » 56.4.

Die nachfolgende Beschreibung der Krystalle, die ich gleichfalls Hrn. Dr. Fock verdanke, zeigt, dass das traubensaure Salz von den oben beschriebenen Bitartraten in seiner Krystallform verschieden ist, was bei der Verschiedenheit im Krystallwassergehalt zu erwarten stand. Die von mir wiederholt beobachtete Eigenschaft des ersteren Salzes, in übersättigten Lösungen der letzteren die Krystallisation anzuregen, ist daher höchst überraschend.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 2.670 : 1 : 1.368$; $\beta = 85^0\,46.5'$.

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\ \infty P\infty$, $m = \{110\}\ \infty P$, $s = \{101\}\ -P\infty$

und $r = \{\bar{1}01\}\ +P\infty$.

Die farblosen Krystalle sind meist kurz prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 1½ mm lang und 1 mm dick. Bei einzelnen Individuen herrscht auch wohl das Pinakoïd $a = \{100\}$ vor, so dass sie mehr tafelförmig erscheinen. Mit Ausnahme von $r = \{\bar{1}01\}$ spiegelten sämmtliche Flächen schlecht, so dass die Messungsresultate mit Fehlern bis zu 30′ behaftet sein können. Zur näheren Bestimmung der Gruppe des Systems war das Material zu unvollkommen.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(\bar{1}10)$	41° 10′	—
$a:s = (100):(101)$	59° 34′	—
$a:r = (\bar{1}00):(\bar{1}01)$	63° 51′	—
$m:r = (\bar{1}10):(\bar{1}01)$	81° 20′	81° 5′
$m:s = (110):(101)$	—	79° 45′

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $r\{\bar{1}01\}$. Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Da die von mir vorstehend mitgetheilten Beobachtungen in manchen Punkten von denjenigen Ladenburg's stark abwichen, so sah ich mich veranlasst, auch diejenigen Versuche Ladenburg's zu wiederholen, durch welche er die Existenz des Isopipecolins unter den asymmetrischen Stickstoffverbindungen zu erweisen versucht hat. Ladenburg[1]) hat beobachtet, dass das salzsaure *d*-*α*-Pipecolin bei der Destillation über Zinkstaub ein Pipecolin von geringerem Drehungsvermögen lieferte. Dass dieses nicht durch eine theilweise Racemisirung von seinem Drehungsvermögen eingebüsst habe, schloss der genannte Autor zunächst daraus, dass das Platindoppelsalz der resultirenden Base einen um 10° höheren Schmelzpunkt zeigte, ferner aus den beim Umkrystallisiren des Bitartrats gemachten Beobachtungen. Im Folgenden soll der Nachweis erbracht werden, dass das sogen. Isopipecolin thatsächlich ein Gemenge von activem und inactivem *α*-Pipecolin ist. Dabei werden zuerst die von Ladenburg zu Gunsten seiner Auffassung beigebrachten Gründe zu widerlegen sein.

Da Ladenburg über die Art und Weise, nach der er die Destillation des *d*-*α*-Pipecolinchlorids über Zinkstaub ausgeführt hat, keine besonderen Angaben macht, so bin ich der für das Coniin angegebenen Vorschrift sinngemäss gefolgt. Demgemäss brachte ich 20 g des Salzes mit 6 g Zinkstaub in eine Retorte, fügte einige Tropfen Wasser zu und destillirte. Das Destillat wurde genau nach der Vorschrift Ladenburg's verarbeitet und so etwa 6 g richtig siedenden Pipecolins gewonnen, welches im 100 mm-Rohr einen Drehungswinkel $\alpha_D = 26.8°$ zeigte. Ladenburg erhielt ein Product vom Drehungswinkel 27.68°. Das Platindoppelsalz der von mir erhaltenen Base zeigte keinen charakteristischen Unterschied von dem entsprechenden Salze des Ausgangsmaterials. Das Platindoppelsalz des activen *α*-Pipecolins schmilzt im Capillarröhrchen im Schwefelsäurebade, wenn man die Temperatur sehr langsam steigert, bei 194° unter Zersetzung.

---

[1]) Diese Berichte 26, 860; 27, 853.

Erhitzt man aber das Bad schnell, so findet man, wie bei allen Substanzen, die sich beim Schmelzen zersetzen, eine höhere Schmelztemperatur. Darauf mag es zurückzuführen sein, dass Ladenburg als Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes des »Isopipecolin« 203° beobachtete. Ich habe die Platinsalze des *d*-*α*-Pipecolin und der über Zinkstaub destillirten Base wiederholt nebeneinander im Schwefelsäurebade unter bald schneller, bald langsamer Steigerung der Temperatur erhitzt. Immer zeigte sich der Schmelzpunkt des letzteren Salzes ein wenig niedriger als der des ersteren.

Liefert also das Platinsalz keinen Beweisgrund gegen die Auffassung des »Isopipecolins« als theilweise racemisirtes *d*-*α*-Pipecolin, so noch weniger die von Ladenburg bei der fractionirten Krystallisation des Bitartrats gemachten Beobachtungen. Der Autor giebt an, er habe 10 g Base in's Bitartrat verwandelt. Die ersten Krystallisationen seien nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht bei 65 — 66°, wie das *d*-*α*-Pipecolin-*d*-bitartrat, sondern unscharf bei 62 — 66° geschmolzen und die daraus abgeschiedene Base habe einen Drehungswinkel von 29.2° gezeigt. Die letzten Krystallisationen aber, im Gewicht von 5.4 g, in denen sich das racemische Pipecolin hätte angereichert haben müssen, wenn solches vorhanden gewesen wäre, hätten eine Base von Drehungswinkel 12.5° im 50 mm-Rohr geliefert. Ladenburg rechnet nun heraus, dass die letztere Base nur einen Drehungswinkel von 15° im 100 mm-Rohr hätte zeigen dürfen, wenn wirklich ein Gemenge von activem und racemischem *α*-Pipecolin vorgelegen hätte. Diese Rechnung ist unrichtig angestellt. Die von Ladenburg beobachteten Verhältnisse stimmen im Gegentheil auf's Beste mit der Annahme überein, dass das »Isopipecolin« nichts anderes als theilweise racemisirtes *d*-*α*-Pipecolin ist. Ladenburg's Base besass ein specifisches Drehungsvermögen von 32.72° gegenüber demjenigen von 37.29° der reinen Rechtsbase. Daraus würde sich ein Gehalt von 6.2 pCt. an Linksbase berechnen. Aus 10 g Base erhält man 28.6 g (nicht 25 g wie Ladenburg ohne Rücksicht auf den Krystallwassergehalt annimmt) Bitartrat. Da die besten Krystallisationen des Bitartrats eine Base lieferten, die den Drehungswinkel 29.2° gegenüber demjenigen von 31.87° des *d*-*α*-Pipecolins besassen, so enthielt dieser an Rechtsbase reichste Theil des Salzes noch 4.2 pCt. Linksbase. Unter der Annahme, dass die zwischen dieser ersten und der letzten Krystallisation von 5.4 g Salz fallenden Zwischenproducte nicht reicher an Linksbase gewesen wären, als die erste Krystallisation, würden also die zuerst ausgeschiedenen 23.2 g Salz mindestens 0.97 g Bitartrat der Linksbase enthalten haben. Da nun die insgesammt vorhandenen 28.6 g Bitartrat 6.2 pCt. Salz der Linksbase enthalten sollten, also 1.77 g, so würden für die letzten 5.4 g Salz

höchstens 0.80 g Salz der Linksbase übrig bleiben. Die daraus abgeschiedene Base dürfte also höchstens 14.8 pCt. Linksbase enthalten und müsste im 50 mm-Rohr mindestens + 11.2° drehen. Das stimmt mit dem von Ladenburg beobachteten Winkel + 12.5° sehr gut überein, wenn man noch in Rücksicht zieht, dass die Zwischenkrystallisationen des Bitartrats mehr Linksbase enthalten haben müssen, als angenommen wurde. Ladenburg's Berechnung, dass das Salz der letzten Krystallisation eine Base vom Drehungswinkel 15°, im halben Decimeterrohr also von 7.5° hätte liefern müssen, ist also irrthümlich.

Im Vorstehenden habe ich gezeigt, dass die beiden Gründe, durch die Ladenburg die Existenz des Isopipecolins als erwiesen erachtet, hinfällig sind. Bei der grossen theoretischen Bedeutung des Gegenstandes aber mit Rücksicht auf die Stereochemie der Stickstoffverbindungen hielt ich einen positiven Beweis für erforderlich dafür, dass das sogenannte Isopipecolin thatsächlich nichts anderes als theilweise racemisirtes *d*-*α*-Pipecolin ist. Dass die Base *d*-*α*-Pipecolin enthält, hat Ladenburg nicht bestritten. Es ist ihm aber nicht gelungen, die reine Base daraus abzuscheiden. Wie schon erwähnt, erhielt Ladenburg, als er die Base in's Bitartrat überführte, durch wiederholtes Umkrystallisiren der ersten Krystallisationen nur ein bei 62—66° schmelzendes Salz, welches eine Base vom Drehungswinkel $\alpha_D = 29.2°$ lieferte. Ich habe die entgegengesetzte Erfahrung gemacht. Das gesammte, aus den 6 g Base, die ich zur Verfügung hatte, dargestellte Bitartrat, welches sehr unscharf schmolz, wurde einmal aus etwas weniger als dem halben Gewicht heissen Wassers umkrystallisirt. Es krystallisirten in der Kälte etwa 8 g eines Salzes aus, welches scharf bei 65—66° schmolz und eine Base lieferte, die den richtigen Drehungswinkel des *d*-*α*-Pipecolins besass. Im 50 mm-Rohr wurde eine Drehung von 15.8° beobachtet. Auch durch die Schmelzpunkte der oben beschriebenen Salze wurde die Base identificirt.

Der schwierigere Theil der gestellten Aufgabe bestand darin, auch das racemisirte Pipecolin in dem »Isopipecolin« nachzuweisen. Nach vielen vergeblichen Versuchen, ein Verfahren zur Trennung von inactivem und activem Pipecolin aufzufinden, ist mir dies endlich durch die Beobachtung geglückt, dass das Chlorid der inactiven Base in heissem Aceton sehr viel schwerer löslich ist als das der activen, welches sich in diesem Lösungsmittel in der Hitze ziemlich leicht löst und beim Erkalten in verfilzten Nadeln abscheidet. Ich schied daher aus der Mutterlauge von dem vorerwähnten *d*-Pipecolin-*d*-bitartrat die Base ab, in welcher sich nunmehr das inactive Pipecolin angereichert hatte. Sie wurde in's Chlorid verwandelt und dieses nach sorgfältigem Trocknen wiederholt mit heissem Aceton ausgezogen, bis das Lösungsmittel beim Erkalten nur noch eine geringe Krystallisation

gab. Der Schmelzpunkt des rückständigen Salzes war dann von etwa 188° auf 205° gestiegen. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte auch die letzte Krystallisation aus Aceton, während die früheren niedriger schmolzen. Es wurden so aus dem »Isopipecolin« einige Decigramme des inactiven Chlorids gewonnen. Die Menge reichte natürlich nicht aus, um die Base selbst im Polarisationsapparate zu prüfen. Wohl aber wurde festgestellt, dass die wässrige Lösung des Salzes völlig inactiv war[1]) und dass alle daraus gefällten Salze, nämlich das Jodwismuthsalz, Pikrat, Platinsalz und Goldsalz im Schmelzpunkte mit den entsprechenden Salzen des inactiven *α*-Pipecolins übereinstimmten.

Durch die vorstehenden Versuche ist bewiesen, dass bei der Destillation des *d*-*α*-Pipecolins über Zinkstaub eine theilweise Racemisirung der Base stattfindet. Es stand zu erwarten, dass diese Racemisirung weiter gehen würde, wenn man das Chlorid längere Zeit hoch erhitzte. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt. Er wurde mit *l*-*α*-Pipecolin ausgeführt. 20 g des Chlorids wurden in eine Wasserstoffatmosphäre etwa 50 Minuten bis zum gelinden Sieden erhitzt. Darauf wurde das Salz in Wasser gelöst, durch Ausschütteln mit Aether von Verunreinigungen befreit und mit Nitrit versetzt. Die abgeschiedene Nitrosoverbindung wurde in der üblichen Weise in Base zurückverwandelt. Diese zeigte nunmehr im 100 mm-Rohr einen Drehungswinkel von -14.0^0, bestand also zur grösseren Hälfte aus inactiver Base. Durch Trennung der Chloride mittels Aceton in der oben geschilderten Weise gelang es, eine grössere Menge des inactiven Chlorids abzuscheiden. Die daraus abgeschiedene Base erwies sich im 50 mm-Rohr inactiv. Das active Chlorid, welches aus der Acetonlösung zurückgewonnen wurde, lieferte eine Base, welche im 50 mm-Rohr den Drehungswinkel -15.2^0 zeigte, war also nahezu reines *l*-*α*-Pipecolin. Durch die Schmelzpunkte ihrer Salze wurde sowohl die inactive, wie die active Base noch genauer identificirt.

Berlin, im December 1895.

---

[1]) Das Drehungsvermögen der activen salzsauren *α*-Pipecoline ist verhältnissmässig gering. Die Lösung von 1 g *d*-Salz in 10 ccm Wasser zeigte einen Drehungswinkel von -0.47^0. Bei der gleich concentrirten Lösung des *l*-Salzes wurde $+0.46^0$ beobachtet.

6. O. Schütz und W. Marckwald: Ueber optisch-active Valeriansäure.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen von Hrn. Marckwald in der Sitzung vom 25. November.)

Die durch Oxydation des optisch-activen (linksdrehenden) Amylalkohols entstehende Rechtsvaleriansäure ist schon vielfach untersucht worden. Indessen gehen die Angaben der verschiedenen Autoren besonders über die Stärke des Drehungsvermögens dieser Säure ebenso stark aus einander, wie diejenigen über das Drehungsvermögen des activen Amylalkohols. Zur Abscheidung des activen Amylalkohols aus dem Fuselöl sind zwei Verfahren angewandt worden. Das Pasteur'sche besteht darin, dass das Alkoholgemenge in die Alkylschwefelsäuren übergeführt und diese durch fractionirte Krystallisation der Baryumsalze getrennt werden. Aus dem löslicheren Salze konnte Pasteur [1]) einen Amylalkohol regeneriren, der den Drehungswinkel $\alpha_j = -4^0$ zeigte, woraus sich die spec. Drehung $[\alpha]_D = -4.4^0$ berechnet. Ein stärker drehender Amylalkohol ist nach diesem Verfahren auch bei späteren Anwendungen [2]) desselben nicht erhalten worden.

Das zweite, wirksamere Verfahren zur Abscheidung des activen Amylalkohols ist von Le Bel [3]) aufgefunden worden. Es beruht auf der Beobachtung, dass der active Bestandtheil des Fuselöls von Salzsäure schwieriger angegriffen und in Chlorid verwandelt wird, wie der inactive Amylalkohol. Als daher Le Bel das Fuselöl so lange mit zur völligen Umsetzung unzureichenden Mengen Salzsäure behandelte, bis das Drehungsvermögen des unangegriffenen Theils des Alkohols nicht mehr zunahm, gelang es ihm einen Alkohol vom Drehungswinkel $[\alpha]_D = -4.53$ bis -4.63 zu erhalten, dessen spec. Drehung sich also auf -5.6 bis -5.7 berechnet. Le Bel hat bereits darauf hingewiesen, dass auch sein Verfahren keine Garantie dafür bietet, dass der dadurch gewonnene active Amylalkohol wirklich von inactivem gänzlich befreit ist. Denn es wird sich schliesslich ein Gemenge der beiden Alkohole in solchem Verhältniss bilden, dass die Salzsäure einen ebenso grossen Bruchtheil eines jeden angreift, als von ihm in dem Gemenge enthalten ist.

Hiernach war es wahrscheinlich, dass reiner activer Amylalkohol überhaupt noch nicht bekannt ist. Da nun, wie oben erwähnt, die active Valeriansäure bisher nur durch Oxydation des activen Amyl-

---

[1]) Compt. rend. 41, 296.

[2]) Vergl. Pedler, Ann. d. Chem. 147, 245.
Erlenmeyer und Hell, Ann. d. Chem. 160, 283.

[3]) Bull. soc. chim. [2] 21, 542.

alkohols erhalten worden ist, so konnte auch diese kein chemisches Individuum darstellen. In den älteren Untersuchungen schwanken die Angaben über das spec. Drehungsvermögen der Säure zwischen + 3.4° und + 4.6°. Erst in neuester Zeit haben unabhängig von einander Rogers[1]) und Guye und Chavanne[2]) eine Säure von viel grösserem Drehungsvermögen erhalten. Ersterer ging von einem nach dem Le Bel'schen Verfahren bereiteten Amylalkohol aus, der ein specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -5.2°$ bei 22° zeigte und gewann daraus eine Säure, für die $[\alpha]_D = +13.9°$ bei 22° beobachtet wurde. Guye und Chavanne wandten zur Oxydation einen ihnen zufällig zugänglichen Amylalkohol von der spec. Drehung $[\alpha]_D = -4.4°$ an und erhielten eine Säure, deren spec. Drehung $[\alpha]_D = +13.64$ betrug.

Um zu völlig reiner activer Valeriansäure zu gelangen, haben wir einen anderen Weg eingeschlagen. Wir gingen von der synthetischen 2-Methylbutansäure, $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$, aus, die wir nach der Vorschrift von Conrad und Bischoff[3]) darstellten und suchten diese inactive Säure vermittelst der bekannten Methode, durch ein Salz mit einer optisch activen Base hindurchgehend, in die activen Bestandtheile zu zerlegen. Hierbei begegneten wir unerwarteten Schwierigkeiten. Ein Theil der für diese Zwecke sonst geeigneten Alkaloïde lieferte keine krystallisirten Salze mit der Säure, ein anderer Theil erwies sich der schwachen Säure gegenüber zu schwach basisch, sodass die Salze nicht unzersetzt umkrystallisirt und ihre Lösungen nicht unzersetzt eingedampft werden konnten. Beide Uebelstände fielen beim Brucinsalz weg, welches aus wässriger Lösung sehr gut krystallisirte und dessen Lösung sich, fast ohne dass sich Säure verflüchtigte, eindampfen liess. Wir blieben daher beim Brucinsalz stehen, obwohl sich auch hier der Versuch durch ein überraschendes Hinderniss, das sich erst im Laufe der Untersuchung herausstellte, schwieriger gestaltete. Ohne dass dafür ein theoretischer Grund einzusehen wäre und im Gegensatz zu allen bisher bei analogen Versuchen gemachten Erfahrungen, sind nämlich das *l*-valeriansaure und das *d*-valeriansaure Brucin isomorph. Infolgedessen ist die Trennung des Salzgemenges weit langsamer und erst durch eine viel grössere Zahl von Krystallisationen zu erzielen, wie dies sonst der Fall zu sein pflegt. Wie in vielen anderen Fällen, so ist es auch in diesem nur gelungen, das schwerer lösliche Salz, das *l*-valeriansaure, in reinem Zustande zu gewinnen, während das Salz der Rechtssäure nur bis zu einem gewissen Grade von dem Salz der Linkssäure befreit werden konnte.

Wir gingen von einem Rohbrucin aus, von welchem 990 g mit 200 g 2-Methylbutansäure, also etwas mehr als der berechneten

---

[1]) Journ. chem. Soc. 1893, 1330. [2]) Compt. rend. 116, 1454.
[3]) Ann. d. Chem. 204, 151.

Menge, und 1.8 L Wasser auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt wurden. Beim Erkalten und nach zwölfstündigem Stehen schieden sich ca. 800 g Salz in grossen derben Krystallen aus. Die darin enthaltene Säure zeigte im 1 dm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = -2.5^0$. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus der anderthalbfachen Menge Wassers schieden sich 610 g Salz aus, welche eine Säure vom Drehungswinkel $\alpha_D = -3.7^0$ lieferten. Das Drehungsvermögen hatte also um -1.2^0 zugenommen. In gleichem Maasse nahm das Drehungsvermögen der Säure bei wiederholtem Umkrystallisiren des Salzes aus der anderthalbfachen Menge Wassers stetig zu. Gleichzeitig verringerte sich die Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser beträchtlich. Nach zwölfmaliger Krystallisation zeigte die Säure den Drehungswinkel -14^0. Dabei war die Salzmenge auf 35 g zusammengeschmolzen. Man musste daher durch Aufarbeiten der Mutterlaugen hinreichend oft und rationell durchgeführtes Umkrystallisiren des daraus gewonnenen Salzes aus den besseren Laugen und schliesslich aus reinem Wasser grössere Mengen von jenem Salze beschaffen, dessen Säure ein Drehungsvermögen von ca. -14^0 zeigte. Wir gelangten so zu 160 g von diesem Salze. Bei weiterem Umkrystallisiren desselben nahm nun das Drehungsvermögen der Säure in auffallend geringerem Maasse als früher zu, und der Grad der Zunahme verringerte sich sehr schnell, wie die folgende Tabelle zeigt.

Anzahl der Krystallisationen	Drehungswinkel [1]) α_D für 100 mm-Rohr.	Zunahme der Drehung.
2	-15.2^0	1.2^0
2	-15.9^0	0.7^0
2	-16.2^0	0.3^0
2	-16.3^0	0.1^0
1	-16.3^0	0.0^0

Nachdem so die Gewinnung der reinen *l*-2-Methylbutansäure gelungen war, wurde aus den Mutterlaugen des Brucinsalzes das Salz der Rechtssäure abzuscheiden unternommen. Aus den ersten Laugen schied sich zunächst ein Salz aus, das eine nahezu inactive Säure lieferte. Bei weiterem Einengen erhielt man Krystallisationen, die stark rechtsdrehende Säure enthielten. Die aus der Lauge abgeschiedene Säure aber zeigte, je mehr Salz auskrystallisirte, um so stärkere Rechtsdrehung. Das erreichte jedoch sein Ende, als die in der Lauge enthaltene Säure einen Drehungswinkel von $+10^0$ im 100 mm-Rohr zeigte. Aus dieser Lauge schied sich fernerhin eine Krystallisation aus, welche eine Säure von gleichem Drehungsvermögen enthielt, wie das in der Lauge verbleibende Salz. Demnach

[1]) Diese Bestimmungen wurden ohne Messung der Temperatur im warmen Sommer ausgeführt.

war eine weitere Anreicherung der Rechtssäure auf diesem Wege nicht zu erzielen.

Wie ich schon oben erwähnte, deutete das geschilderte Verhalten der Brucinsalze bei der Krystallisation und der Augenschein darauf hin, dass das *l*-valeriansaure und *d*-valeriansaure Brucin isomorph seien. Hr. Dr. Fock hat die krystallographische Untersuchung verschiedener Salze, des reinen *l*-valeriansauren Brucins, des Salzes, welches eine + 10° drehende Säure enthielt, und eines Salzes, welches eine nahezu inactive Säure lieferte, unternommen und dabei unsere Vermuthung bestätigt gefunden. Er theilt uns darüber gütigst das Folgende mit:

Krystallform: Monoklin, hemimorph.

$a : b : c = 2.2286 : 1 : 1.4983$

$\beta = 82^0\ 40'$

Beobachtete Formen:

$a = (100)\ \infty P\infty$; $c = (001)\ 0P$; $m = (110)\ \infty P$; $q = (011)\ \breve{P}\infty$

und $o = (\bar{1}11) + P$.

Die etwas gelblich gefärbten Krystalle sind prismatisch nach der Symmetrieaxe und bis zu 15 mm lang und 5 mm dick. Von den angegebenen Formen ist das Prisma m (110) nur am rechten Ende ausgebildet, während das Doma q (011) einzig am linken Ende erscheint. Die Pyramide o ($\bar{1}11$) wurde nur bei einigen wenigen Individuen am rechten Ende beobachtet. Sowohl das Salz, welches die Linkssäure wie das, welches die Rechtssäure enthielt, zeigte genau dieselben Formen, wie dasjenige, welches inactive Säure enthielt, und auch die isomorphen Mischkrystalle liessen keinen Unterschied erkennen. In den Winkeln machte sich überall, trotz der guten Ausbildung, ein starkes Schwanken von 1—2° bemerkbar.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001)$	82° 40′	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	47° 36′	—
$q : q = (0\bar{1}1) : (0\bar{1}\bar{1})$	67° 50′	—
$c : m = (001) : (110)$	86° 57′	87° 3′
$a : q = (100) : (0\bar{1}1)$	86° 6′	85° 55′
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	60° 20′	60° 32′
$o : o = (\bar{1}11) : (11\bar{1})$	—	74° 11′
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	—	73° 33′
$o : m = (\bar{1}11) : (110)$	51° 41′	52° 1′

Spaltbarkeit vollkommen nach a (100), minder vollkommen nach c (001). Ebene der optischen Axen (010). Erste Mittellinie = Axe C. $2E = 86^0$ (nach Schätzung). Die Herstellung einer Platte nach

(010) behufs Ausführung genauer Messungen stiess wegen der vollkommenen Spaltbarkeit und Weichheit des Materials auf Schwierigkeiten.

Das links- und rechtsvalerians aure Brucin krystallisiren mit 3 Mol. Wasser, welche sie im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure nur langsam vollständig verlieren.

Analyse: Berechnet für $(C_{23}H_{26}N_2O_4 . C_5H_{10}O_2 + 3\,H_2O$.

Procente: H_2O 9.83.

Gef. *l*-Salz » » 9.75.

d-Salz » » 9.87.

Die bei der Verbrennung, sowohl des wasserhaltigen, wie des wasserfreien Salzes erhaltenen analytischen Daten stimmen nur angenähert mit den von der Theorie geforderten überein. Die Ursache dürfte darin liegen, dass unreines Brucin für die Versuche verwandt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{62}N_2O_6 + 3\,H_2O$.

Procente: C 61.1, H 7.6.

Gef. » » 59.8, 59.7, » 7.7, 7.8.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_6$.

Procente: C 67.7, H 7.3.

Gef. » » 66.5, » 7.7.

Das wasserhaltige *l*-valeriansaure Brucin sintert bei 95° zusammen und schmilzt bei 100°, das wasserfreie Salz sintert bei 80° und schmilzt bei 88° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 94° klar wird. Das *d*-valeriansaure Brucin (aus Säure vom Drehungswinkel + 10°) sintert wasserhaltig bei 93° zusammen und schmilzt bei 95°, wasserfrei schmilzt es zwischen 60 – 63°.

Physikalische Eigenschaften der *l*-2-Methylbutansäure.

Die *l*-Valeriansäure zeigt bei 20° das spec. Gew. $d_{20}^{20} = 0.936$; also $d_4^{20} = 0.934$. Dasselbe ist nicht deutlich verschieden von dem der inactiven Säure, für welche $d_{20}^{20} = 0.938$ beobachtet wurde. Die kleine Differenz kann bei der grossen Hygroskopicität der Säuren durch einen geringen Wassergehalt der inactiven Säure verursacht sein. Es wurden ferner für die active Säure bestimmt $d_0^0 = 0.954$; $d_4^{30} = 0.926$.

Weder die active, noch die inactive Säure liess sich bei Temperaturen bis zu — 80° herab zum Erstarren bringen. Der Siedepunkt beider wurde bei 173—174° beobachtet.

Aus den nachfolgenden Tabellen ergiebt sich die Rotationsdispersion der *l*-Valeriansäure. Zur Erzeugung des Lichts von gewünschter Wellenlänge wurden die Landolt'schen [1]) Strahlenfilter benutzt.

[1]) Diese Berichte **27**, 2872.

Temperatur 20°.

$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}$; l = 1.0000 dm; $d_4^{20} = 0.934$.

Roth $\lambda = 665.9\ \mu\mu$	$\alpha^{20} = 12.61^0$	$[\alpha] = 13.50^0$
Gelb (Na) $\lambda = 589.2\ \mu\mu$	$\alpha^{20} = 16.67^0$	$[\alpha] = 17.85^0$
Grün $\lambda = 533.0\ \mu\mu$	$\alpha^{20} = 21.08^0$	$[\alpha] = 22.57^0$
Hellblau $\lambda = 488.5\ \mu\mu$	$\alpha^{20} = 25.92^0$	$[\alpha] = 27.75^0$
Dunkelblau $\lambda = 448.2\ \mu\mu$	$\alpha^{20} = 31.93^0$	$[\alpha] = 34.19^0$

Temperatur 30°.

l = 1.0001; $d_4^{30} = 0.926$.

Roth	$\alpha^{30} = 11.97^0$	$[\alpha] = 12.91^0$	$[\alpha^{20}] - [\alpha^{30}] = 0.59^0$
Gelb	$\alpha^{30} = 15.78^0$	$[\alpha] = 17.02^0$	$[\alpha^{20}] - [\alpha^{30}] = 0.83^0$
Grün	$\alpha^{30} = 19.87^0$	$[\alpha] = 21.44^0$	$[\alpha^{20}] - [\alpha^{30}] = 1.13^0$
Hellblau	$\alpha^{30} = 24.73^0$	$[\alpha] = 26.29^0$	$[\alpha^{20}] - [\alpha^{30}] = 1.46^0$
Dunkelblau	$\alpha^{30} = 30.25^0$	$[\alpha] = 32.63^0$	$[\alpha^{20}] - [\alpha^{30}] = 1.56^0$

Die Salze der *l*-Valeriansäure sind denen der inactiven Säure [1]) äusserst ähnlich. Die Baryumsalze beider Säuren bilden amorphe, gummiartige Massen, die Kupfersalze blaugrüne, krystallinische Niederschläge.

Die Zink- und Calciumsalze zeigen übereinstimmend die charakteristische Eigenschaft, in heissem Wasser schwerer als in kaltem löslich zu sein, sich also beim Erhitzen ihrer Lösung abzuscheiden. Wie das Calciumsalz der inactiven Säure, so krystallisirt das der activen mit 5 Mol. Wasser, die es zum Theil schon an der Luft verliert. Eine Krystallwasserbestimmung, die mit frisch bereitetem Salz ausgeführt wurde, ergab:

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$.

Procente: H_2O 27.1.

Gef. » » 27.0.

Ein Salz, welches zwei Monate an der Luft gelegen hatte, enthielt nur $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 1^1/_2H_2O$.

Procente: H_2O 10.0.

Gef. » » 10.2.

Das wasserfreie Salz ergab:

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca$.

Procente: CaO 23.1.

Gef. » » 23.3.

Das Silbersalz der activen Säure, welches sich beim Vermischen sehr verdünnter heisser Lösungen von *l*-valeriansaurem Natrium und Silbernitrat langsam in federförmig gruppirten, glänzenden Nadeln ausscheidet, ist wasserfrei.

---

[1]) Vergl. Sedlitzky, Monatsh. f. Chem. 8, 573; Conrad und Bischoff Ann. d. Chem. 204, 151; Schmidt, Ann. d. Chem. 208, 256.

Ber. für $C_5H_9O_2Ag$.

Procente: Ag 51.6.

Gef. » » 51.2.

Dieses Salz unterscheidet sich von dem der inactiven Säure durch seine geringere Löslichkeit in Wasser. Für das letztere Salz haben Sedlitzky und Conrad und Bischoff[1]) die Löslichkeit bei 20° in 100 Theilen Wasser zu 1.1819 bestimmt. Wir fanden für das Salz der activen Säure in 100 ccm Lösung bei 16° 0.675 g und 0.692 g Salz.

Wir haben versucht durch Bromiren der activen Valeriansäure zu einer activen α-Bromvaleriansäure zu gelangen. Die Darstellung dieser Verbindung von der Formel

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} Br \\ COOH \end{matrix}$$

hätte ein besonderes Interesse beansprucht. Es scheinen nämlich, abgesehen von den Verbindungen der Cystinklasse, für die eine derartige Constitution angenommen wird, noch keine optisch active Verbindung von bekannter Constitution erhalten worden zu sein, in denen das asymmetrische Kohlenstoffatom mit keinem Wasserstoffatom verbunden ist[2]).

Wir haben nach dem Volhard'schen Verfahren Brom bei Gegenwart von Phosphor auf die inactive Valeriansäure einwirken lassen. Um bei möglichst niederer Temperatur arbeiten zu können, wurde ein starker Ueberschuss von Brom angewandt, und nach dem Eintragen des gesammten Broms unter guter Kühlung die Masse einen Tag lang stehen gelassen. Dann erst erhitzte man zur Beendigung der Reaction auf dem Wasserbade. Das auf dem üblichen Wege weiter behandelte Product lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute eine völlig inactive 2-Brom-2-Methylbutansäure, die offenbar identisch ist mit der von Böcking[3]) durch Bromiren der Methyläthylessigsäure bei 150—160° erhaltenen Säure. Sie siedet unter 50 mm Druck bei 140° und stellt ein farbloses Oel von schwachem Geruch dar, das in Wasser wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar ist.

Analyse: Ber. für $C_5H_9BrO_2$.

Procente: Br 44.2.

Gef. » » 44.0.

Es hatte demnach bei der Bromirung der activen Valeriansäure vollständige Racemisirung stattgefunden. In der That lieferte die ge-

---

[1]) a. a. O.

[2]) Versuche zur Darstellung solcher Verbindungen habe ich bereits in Angriff genommen. W. Marckwald.

[3]) Ann. d. Chem. 204, 23.

bromte Säure bei der Reduction mit Natriumamalgam glatt die inactive 2-Methylbutansäure.

Es sei zum Schluss dieser Abhandlung darauf hingewiesen, dass die relativ reinste active Valeriansäure, die bei früheren Untersuchungen beschrieben worden ist, wie sich aus dem Vergleich des angegebenen Drehungsvermögens mit dem nunmehr festgestellten der reinen Säure ergiebt, noch 20—25 pCt. Verunreinigungen enthalten hat. Demgemäss ist auch der active Amylalkohol als ein chemisches Individuum nicht zu betrachten, und stellen alle Derivate desselben und die früher beschriebenen, zahlreichen Derivate der activen Valeriansäure Gemenge dar.

Berlin, im December 1895.

7. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Thioaldolanilin und Aldehydgrün.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 13. November.)

In unserer gemeinschaftlichen Abhandlung über Aldehydgrün haben wir dargethan, dass dieser Farbstoff aus dem Pararosanilin durch Einwirkung von Paraldehyd und Schwefelsäure in der Weise entsteht, dass von den drei Amidogruppen die eine chinaldisirt wird, während die beiden anderen in die Anhydroverbindungen von Aldol übergeführt werden, worin also noch die den Schiff'schen Basen eigene Atomgruppe :C:N. zweimal enthalten ist. Diese Gruppe besitzt nun, wie wir bei verschiedenen Gelegenheiten constatiren konnten, ein charakteristisches Anlagerungsvermögen für elementare Körper sowohl wie für einfacher zusammengesetzte Verbindungen: in einzelnen Fällen ist sie sogar so reactionsfähig, dass sich 2 Mol. derselben Base unter sich im Sinne der Aldolcondensation vereinigen. Dasselbe ist durchweg der Fall bei den Anhydroverbindungen der 2 reactionsfähigsten Aldehyde des Acet- und Propionaldehyds mit den primären aromatischen Aminen, z. B. Aethylidenanilin condensirt sich zu:

$$C_6H_5N:CH.CH_3 + C_6H_5N:CH.CH_3 = \begin{matrix} C_6H_5N.CH.CH_3\ ^{1)} \\ H\quad\ \dot{C}H_2.CH:N.C_6H_5 \end{matrix}$$

[1]) Bemerkenswerth ist, dass schon Bischler (diese Berichte 25, 2864), ohne von der Existenz dieses Körpers Kenntniss zu haben, denselben als Durchgangsproduct bei der Doebner-v. Miller'schen Chinaldinsynthese angenommen hat.

analog dem Acetaldehyd:

$$CH_3CH:O + CH_3CH:O = \begin{matrix} CH_3CHOH \\ | \\ CH_2 . CHO \end{matrix}.$$

Dieses früher schon bekannte aber wenig beachtete Absättigungsbestreben der C:N-Gruppe in den Anilverbindungen liess die Vermuthung aufkommen, dass der Schwefelgehalt im techn. Aldehydgrün auf diese wichtigste Eigenschaft der Schiff'schen Basen zurückzuführen sei. Wir stellten damals schon in Aussicht, diesbezügliche Versuche bei einfacheren hierher gehörigen Verbindungen anzustellen. Es musste aber namentlich für die Entscheidung der eben berührten Frage von Bedeutung sein, das einfache Aldolanilin in diesem Sinne auf Schwefelanlagerung zu prüfen.

Da sich hierbei ungeahnte experimentelle Schwierigkeiten einstellten, so können wir erst heute unseren Fachgenossen mit dem versprochenen experimentellen Material dienen.

Das Aldolanilin[1]) selbst stellt ein für sich schon leicht zersetzliches Oel dar, welches noch leichter beim Behandeln mit chemischen Agentien tiefergreifende Veränderungen erleidet. Das Schwefelwasserstoffadditionsproduct desselben konnte trotz sehr zahlreicher Versuche nicht dargestellt resp. isolirt werden.

Dagegen gelingt es ohne besondere Schwierigkeit, Schwefel selbst anzulagern und das so entstandene Product in prächtig krystallisirter Form zu erhalten.

Zur Darstellung desselben empfiehlt es sich, möglichst trockenes Aldolanilin in abs. Alkohol gelöst mit überschüssigem krystallisirten Schwefelammon auf dem Wasserbad zu digeriren. Nach dem Verdunsten des Alkohols liess sich mit Aether eine braune schmierige, eigenthümlich riechende Masse extrahiren, in der sich Schwefel eingebettet findet. Durch wiederholte Aufnahmen mit Aether kann derselbe fast gänzlich entfernt werden. Bei längerem Stehen erstarrt die braun gefärbte Masse zu einem Krystallbrei. Durch Auflösen in Aether und Versetzen mit Petroläther entsteht eine weisse Trübung; das unveränderte Aldolanilin sowie harzige Beimengungen werden hierdurch niedergeschlagen, während sich aus der Lösung nach einiger Zeit an den Gefässwänden prächtige glasglänzende, zu Büscheln und sternförmigen Gebilden verwachsene Nadeln ansetzen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus denselben Mitteln vollkommen rein erhalten werden können.

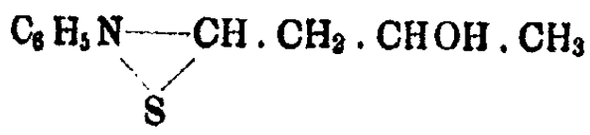
Die Substanz, welche anfangs vollkommen weiss ist, färbt sich nach einiger Zeit gelblich, verändert sich aber dann nicht mehr. Sie schmilzt bei 92°. Bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein und es macht sich deutlich der Geruch nach Schwefel-

---

[1]) Diese Berichte 27, 1292.

allyl bemerkbar. Von Aether, Alkohol, Benzol wird der Körper schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen, fast unlöslich ist er dagegen in Petroläther.

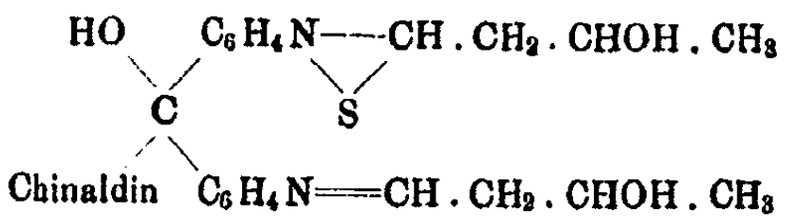
Die sorgfältig ausgeführte vollständige Analyse des Körpers lässt keinen Zweifel aufkommen, dass das gesuchte Thioaldolanilin von der Zusammensetzung



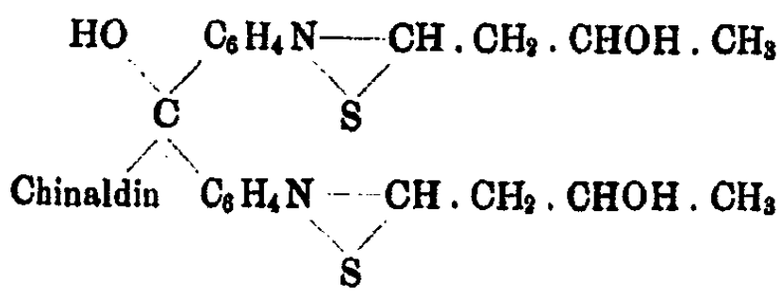
vorliegt.

Ber. Procente: C 61.53, H 6.66, N 7.18, S 16.41.
Gef. » » 61.52, » 6.92, » 7.32, » 16.36.

Somit hat unsere Voraussetzung, dass im Aldehydgrün der Schwefel an die C: N-Gruppen angelagert ist, eine vollkommene Bestätigung gefunden; gleichzeitig sehen wir uns aber auch in Anbetracht der dem einfachen Thioaldolanilin zukommenden Formel veranlasst, unsere frühere Aldehydgrünformel dementsprechend zu modificiren, um sie mit der des Thioaldolanilins in Einklang zu bringen. Das einfach geschwefelte Grün von Cherpin besitzt demnach die Formel:



während dem zweifach geschwefelten von Lucius dementsprechend nebenstehende Zusammensetzung zukommt:



8. Gustav Münch: Ueber Amidoxylisobuttersäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 13. November.)

W. v. Miller und J. Plöchl [1]) haben vor ein paar Jahren den Weg gewiesen, wie man von den symmetrischen Oximen zu den Amidoxylnitrilen bezw. Amidoxylsäuren gelangen kann. Es waren damals beinahe ausschliesslich Aldoxime der erwähnten Reaction unterzogen worden. Von Ketoximen ist nur das Amidoxylnitril des Acetoxims beschrieben worden. Die hydrolytische Spaltung desselben machte damals Schwierigkeiten und es soll darum in dieser Mittheilung auf die verbesserte Darstellung des Nitrils, Säureamids und der Amidoxylisobuttersäure eingegangen werden.

Zur Darstellung des Amidoxylisobuttersäurenitrils verfährt man am besten wie folgt:

Das Acetoxim wird möglichst vollständig vom Aether befreit, dann fractionirt und nur das bei dem richtigen Siedepunkte von 134.5° überdestillirende Oxim verwendet. Zum Anlagern erwies sich am besten absolute, durch Destilliren über Chlorcalcium dargestellte Blausäure.

Zu dem Zwecke wurden je 20 g Oxim mit 7.5 g absoluter Blausäure versetzt und in gut verschlossenem starkwandigen Glase bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierbei trat erst nach 4—6 Std. eine vollkommen klare farblose Lösung ein, die sich anfangs gelb, dann braun färbte. Nach 6—8 Tagen bilden sich in der Regel mächtige, 3—4 cm lange Krystalle. Man lässt nun noch so lange stehen, bis die Lösung sich braun färben will; dann wird sie von den Krystallen abgegossen und nunmehr die Blausäure vorsichtig zum Verdunsten gebracht, worauf eine braune Krystallmasse zurückbleibt, aus der sich mit Petroleumäther wieder eine beträchtliche Menge unveränderten Oxims extrahiren lässt. Aus dem in Petroleumäther unlöslichen Rückstand kann durch Ausziehen mit Aether noch etwas Nitril gewonnen worden.

Lässt man die Lösung zu lange stehen, so tritt Verschmierung und Schwarzfärbung ein.

Jedes Verdünnungsmittel wie Aether, Wasser ist der Anlagerung von Blausäure an das Oxim hinderlich.

Die aus der Lösung ausfallenden Krystalle sind monokline Tafeln mit einem Kantenwinkel von ca. 108°. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether schmilzt das Nitril bei 98.5°, es reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und ist ziemlich leicht löslich in

[1]) Diese Berichte 26, 1545.

Aether, unlöslich in Petroleumäther, beim Lösen in Alkohol tritt Zersetzung ein, ebenso beim Erwärmen mit Aether. Beim Liegen an der Luft findet langsame Zersetzung unter Blausäureentwickelung statt.

Einwirkung von conc. Salzsäure auf das Nitril [1]).

Uebergiesst man das gereinigte Nitril mit dem 5—6fachen Gewichte conc. Salzsäure, so findet nach einiger Zeit eine vollkommene Lösung statt, worauf alsbald grosse diamantglänzende sehr harte Krystalle ausfallen, welche nach den Messungen des Hrn. Prof. K. v. Haushofer dem monoklinen System angehören. Die Substanz ist in Aether, Benzol u. s. w. unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, lässt sich aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 210° unter vollständiger Zersetzung. Die wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber und reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

Es liegt hier das salzsaure Salz des Amidoxylisobuttersäureamids vor von der Form:

$$(CH_3)_2CNHOHCONH_2, HCl.$$

Aus dem salzsauren Amid liess sich das freie Amid bequem auf folgende Weise darstellen:

Das Salz wird in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryt versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann zur Trockne eingedampft. Durch Auskochen mit absolutem Alkohol wird das Amid erhalten. Dasselbe krystallisirt in concentrisch angeordneten Nadeln, ist in Aether sehr schwer, in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 114°. Durch Auflösen in Wasser und Zusetzen von Salzsäure lässt es sich wieder in das salzsaure Amid überführen, welches in Krystallform, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften mit dem eben beschriebenen salzsauren Amid übereinstimmt.

Einwirkung von kochender Salzsäure auf das salzsaure Amidoxylisobuttersäureamid:

Durch Erwärmen des salzsauren Amids mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler tritt keine Veränderung ein. Nach dem Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade blieb eine syrupartige Masse, welche nach dem Eindampfen zur Trockne Geruch nach Aceton zeigte und nur mehr sehr wenig organische Substanz, dagegen beinahe quantitativ die den zwei Stickstoffatomen im Molekül entsprechende Menge Salmiak enthielt. Es findet also beim Eindampfen mit Salzsäure eine sehr weitgehende Zersetzung statt, wahrscheinlich in Aceton, Kohlensäure und Salmiak entsprechend der Gleichung:

$$(CH_3)_2CNHOHCONH_2HCl + H_2O + HCl = (CH_3)_2CO + CO_2 + 2NH_4Cl.$$

[1]) Diese Berichte 26, 1552.

Aus 20 g salzsaurem Amid konnten nach dem Eindampfen mit Salzsäure durch Ausziehen mit absolutem Alkohol nur 0.2 g einer in Tafeln krystallisirenden, in Wasser sehr leicht löslichen bei 168° schmelzenden Substanz erhalten worden, welche sehr sauer reagirt und grosse Reductionsfähigkeit zeigt. Dieselbe ist identisch mit der auf andere Weise dargestellten Amidoxylsäure.

Verseifung des Nitrils mit conc. Schwefelsäure.

Das Nitril wurde mit der achtfachen Menge conc. Schwefelsäure versetzt und in einem gut verschlossenen Glase so lange stehen gelassen, bis alles gelöst war. Die klare, aber schwach braun gefärbte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und unter starker Kühlung mit Ammoniak neutralisirt, dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol wiederholt ausgekocht.

Nach 8—10 Tagen fielen aus der Lösung nadelförmige Krystalle aus, während die Hauptmenge als eine sehr dicke, syrupartige, äusserst zähe Masse zurückblieb, die erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Das wiederholt aus Alkohol krystallisirte Product schmilzt bei 114° unter Zersetzung, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in gut ausgebildeten Tafeln; in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, schwer in Aether. Da es dieselben Eigenschaften zeigt, wie das aus dem salzsauren Salze frei gemachte Amid und mit Salzsäure ein Salz giebt, welches identisch ist mit dem schon beschriebenen salzsauren Amidoxylisobuttersäureamid, so liegt hier nicht ein Condensationsproduct, wie man annehmen möchte, sondern das freie Amid $(CH_3)_2CNHOHCONH_2$ vor.

Analyse: Ber. für $C_4H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 23.78.

Gef. » » 23.71.

Verseifung nach den Angaben von Otto und Bekurts.

Hierzu wurde das Nitril wieder wie vorher in conc. Schwefelsäure gelöst, dann mit Wasser verdünnt, so dass auf 3 Theile Schwefelsäure 2 Theile Wasser treffen und auf dem Wasserbade 2—3 Stunden auf 80—85° erwärmt. Nach dem Neutralisiren der Schwefelsäure mit Ammoniak wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, wobei deutlich Geruch nach Pyridinbasen auftritt. Die trockene Masse wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung setzt sich alsbald ein weisser krystallinischer Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zersetzung bei 168° schmilzt, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reducirt, in Aether fast unlöslich, in Alkohol löslich, in Wasser sehr leicht löslich ist und sehr sauer reagirt.

Analysen und Verhalten beweisen, dass hier die Amidoxylisobuttersäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} NHOH \\ COOH \end{matrix}$$

vorliegt. Sie stimmt in ihren Eigenschaften überein mit der Säure, die durch Eindampfen des salzsauren Amidoxylisobuttersäureamids mit Salzsäure in geringer Menge erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $C_4H_9NO_3$.

Procente: C 40.33, H 7.56, N 11.76.

Gef. » » 40.21, » 7.94, » 11.82.

Die Amidoxylisobuttersäure ist natürlich isomer mit der jüngst von Werner[1]) dargestellten Hydroxylaminisobuttersäure.

---

9. E. Vongerichten: Zur Kenntniss des Morphins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 28. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Nach Wiederaufnahme früherer Untersuchungen möchte ich über einige Beobachtungen kurz berichten, welche die Constitution des Morphins betreffen, unter Vorbehalt eingehenderer Ausführung.

Von den stickstoffhaltigen Spaltungsproducten der Morphinderivate ist das Interessanteste das von Knorr[2]) bei der Spaltung des Methylmorphimethins mittels Essigsäureanhydrid isolirte Dimethyloxäthylamin $(CH_3)_2N.C_2H_4.OH$. In Folge dieser Erkenntniss fasste Knorr[2]) das Morphin als ein Oxazin auf und gab dieser Auffassung in seiner bekannten Oxazinformel für Morphin Ausdruck. Es ist nicht zu leugnen, dass diese Formel den bis jetzt bekannt gewordenen Eigenschaften des Morphins im Wesentlichen entspricht.

Als weitere Stütze für die Annahme, dass der Stickstoff des Morphins direct am Benzolring haftet, wie im Dimethylanilin, im *n*-Methyltetrahydrochinolin[3]) oder im 1. Methylphenmorpholin, kann die Beobachtung gelten, dass Morphin, Codeïn etc. Aldehyden gegenüber sich gerade so verhalten, wie die genannten Basen. So giebt Formaldehyd mit Morphin oder Codeïn Dimorphyl- resp. Dicodeylmethan mit derselben Leichtigkeit, mit der sich z. B. Tetramethyldiamidodiphenylmethan bildet. Zwar bietet diese Thatsache an und für sich keinen Beweis für die angeführte Analogie, da Formaldehyd in verschiedenster Weise mit Codeïn reagiren könnte, etwa wie mit

[1]) Diese Berichte 28, 1370. [2]) Diese Berichte 22, 1114.

[3]) Diese Berichte 22, 2097.

n-Alkylindolen oder mit *n*-Alkyldihydrochinolinen und dergl., also gerade so gut in den Stickstoffring wie in den Benzolkern eintreten könnte; sie gewinnt jedoch an Bedeutung durch Beobachtungen, die letztere Möglichkeit ausschliessen. Unter den für Codeïn und Morphin gewählten Bedingungen lässt sich weder Bromcodeïn (Schmp. 162°) noch Nitrocodeïn (Schmp. 214—216°) mit Formaldehyd condensiren. Man erhält stets diese Basen unverändert zurück. Es ist daher der Schluss gerechtfertigt, dass Formaldehyd im Codeïn an derselben Stelle eingreift, wo im Brom- und Nitrocodeïn Brom und die Nitrogruppe stehen. Da diese sich nun wiederfinden in den stickstofffreien Spaltungskörpern des Codeïns, also im Acetylmethyldioxybromphenanthren und in dem Spaltungskörper $C_{15}H_9BrO_2$ aus Bromcodeïn und in den entsprechenden Nitroverbindungen, so sind diese unzweifelhaft im Benzolkern des Codeïns, nicht in dem durch die Spaltung zerlegten Stickstoffringe enthalten. Formaldehyd wird also in Parastellung zum Stickstoff in einen Benzolkern des Codeïns oder Morphins eingreifen und damit ist eine deutliche Analogie dieser Basen mit Dimethylanilin, *n*-Methyltetrahydrochinolin und analogen Körpern hergestellt. Damit steht ausserdem eine Beobachtung von P. Cazeneuve[1]) in Uebereinstimmung, nach welcher Nitrosodimethylanilin (1 Mol.) in Morphin (1 Mol.) eingreift unter Bildung eines violetten basischen Farbstoffes, allerdings unter theilweiser schwacher Oxydation des Morphins. Ausgeschlossen scheint demnach, dass Morphin ein reines Isochinolinderivat ist, obschon Morphin in seinen Ammoniumbasen, in dem Haftenbleiben des Methylalkohols am Stickstoff der letzteren, Eigenschaften eines solchen besitzt. Aber es ist daran zu erinnern, dass es Körper giebt, die Chinolin und Isochinolin zugleich sind, wie z. B. Phenanthridin. Von den Morphinmethanbasen sei das Dicodeylmethan erwähnt, das aus den blau fluorescirenden Lösungen seiner Salze mit kohlensaurem Natron als amorphe, firnissartig zusammenfliessende Masse ausfällt. Jodwasserstoffsaures Salz, krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, Platindoppelsalz, schwer löslich in Wasser, $[(C_{18}H_{20}NO_3)_2CH_2]PtCl_6H_2 + 2H_2O$, Jodmethylat fällt aus concentrirter wässriger Lösung amorph aus, giebt beim Kochen mit Alkali wieder eine tertiäre Base, die wieder ein Jodmethylat liefert, das beim Kochen mit concentrirter Natronlauge ein isomeres Jodmethylat giebt als ölige, beim Erkalten fest werdende Masse, die sich durch ihre Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Das entsprechende Hydroxyd zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Trimethylamin und Bildung stickstofffreier Producte, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin.

Die Spaltung der Ammoniumbasen des Methylmorphimethins und seiner Homologen geht sehr wenig glatt vor sich. Die Ausbeute an

[1]) Diese Berichte 24, Ref. 555; Compt. rend. 112, 805—805.

stickstofffreien Producten ist äusserst gering. Der grössere Theil der Ammoniumbasen geht in eine braune, amorphe, chemischen Agentien kaum zugängliche Masse über, und trotz vieler Abänderungen der Versuchsbedingungen war es mir bis jetzt nicht möglich, bessere Resultate zu erzielen. Dabei tritt die Spaltung sehr leicht ein, bei dem isomeren Ammoniumhydrat glatter und in demselben Sinne, da schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Ammoniumbasen sich unter Entwickelung flüchtiger Basen der stickstofffreie Körper abscheidet. Bei der ersten Ausführung dieser Reaction, beim Methylmorphiäthinmethylhydroxyd, wurde, gestützt auf eine Platinbestimmung in dem zuerst auskrystallisirten Platinsalze, die Annahme gemacht, dass als flüchtige Base Propyläthylmethylamin auftrete und dieselbe in die Gleichung aufgenommen. Bei Ausführung desselben Versuchs beim Methylmorphimethinmethylhydroxyd fanden O. Hesse[1]) und Knorr[2]) ausser Trimethylamin keine andere flüchtige Base. O. Hesse hält daher folgende Gleichung für die Spaltung dieses Hydroxyds unter Berücksichtigung des von uns beobachteten Aethylens für die wahrscheinlichste:

$$C_{18}H_{20}NO_3 . CH_3 . CH_3 . OH = N(CH_3)_3 + C_{15}H_{10}O_2 + CH_3 . OH + CH_2 + H_2O.$$

Auch bei der Spaltung anderer homologer Hydroxyde konnte ich jene zuerst vermuthete Base nicht mehr beobachten. Die Resultate entsprachen den Angaben von O. Hesse und Knorr. Bei der Spaltung des Aethylmorphiäthinäthylhydroxyds (Aethylmorphiäthin aus Morphin + $C_2H_5O . Na$ + $2JC_2H_5$) wurde Diäthylmethylamin erhalten (Platinsalz ergab 33.7 pCt., verlangt 33.3 pCt.). Methylmorphimethinäthylhydroxyd lieferte Dimethylätbylamin (Platinsalz gab 34.9 und 34.8 pCt. Platin, verlangt 35.0 pCt. Platin).

Dagegen erhielt ich auch bei der Spaltung des Methylmorphimethinmethylhydroxyds, wie bei der Spaltung der übrigen genannten Basen neben $C_{15}H_{10}O_2$ (resp. $C_{16}H_{12}O_2$) in sehr geringer Menge ein mit Bromwasser ein schweres Oel lieferndes Gas, das nach Geruch, Siede- und Schmelzpunkt des Bromids Aethylen ist. Die Spaltung des Methylmorphimethinmethylhydroxyds ist also durch folgende Gleichung auszudrücken: $C_{18}H_{20}NO_3 . CH_3 . CH_3 . OH = N(CH_3)_3 + C_{15}H_{10}O_2 + C_2H_4 + 2H_2O$. Man hätte erwarten sollen, dass der Knorr'schen Methylmorphimethinformel entsprechend diese Spaltung dem Zerfall des Cholins in Trimethylamin und Aethylenoxyd analog wäre, es waren Aldehyd oder Aethylenoxyd und Wasserstoff als Spaltungsproducte anzunehmen.

[1]) Ann. d. Chem. **222**, 232. [2]) Diese Berichte **22**, 181.

Frühere Angaben über die Eigenschaften des stickstofffreien Spaltungsproductes[1]) $C_{15}H_{10}O_2$, in welchem eine Methoxylgruppe enthalten ist und das in sehr glatter Weise mit Zinkstaub keinen anderen Kohlenwasserstoff liefert als Phenanthren, möchte ich in Folgendem ergänzen: Wird $C_{15}H_{10}O_2$ in Chloroformlösung mit Brom in der Kälte behandelt, so erhält man Abscheidung eines Tetrabromderivates $C_{15}H_6Br_4O_2$ in theoretischer Ausbeute. Auch unter 0° konnte kein Additionsproduct isolirt werden. Es tritt sofort Bromwasserstoffentwicklung ein. Der Körper schmilzt bei 290° und zersetzt sich stürmisch bei höherer Temperatur.

Er ist schwer löslich in heissem Chloroform, Alkohol, Benzol, Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_6Br_4O_2$.

Procente: C 33.4, H 1.1, Br 59.5.

Gef. » » 32.7, » 1.2, » 60.0.

Für die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung des Körpers $C_{15}H_{10}O_2$ nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung bin ich Hrn. Dr. Rabe, Assistent des Hrn. Prof. Knorr in Jena zu Dank verpflichtet. Dieselbe ergab: Lösungsmittel: thiophenfreies Benzol. Gewicht des Lösungsmittels 17.27 g. Erstarrungspunkt desselben 3.275°.

	Gelöste Substanzmengen	Gefrierpunkt der Lösungen	Depression	Ber. Molekulargewicht
1.	0.2092	2.963	0.312°	190
2.	0.4273	2.650	0.625°	197
3.	0.6901	2.315	0.960°	208

Das Mol.-Gew. für $C_{15}H_{10}O_2 = 222$. Die Uebereinstimmung ist also vollkommen befriedigend.

Ueber weitere Versuche, die das Chlorocodid (Schmp. 150°) zum Ausgangspunkt hatten, werde ich demnächst berichten.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium, December 1895.

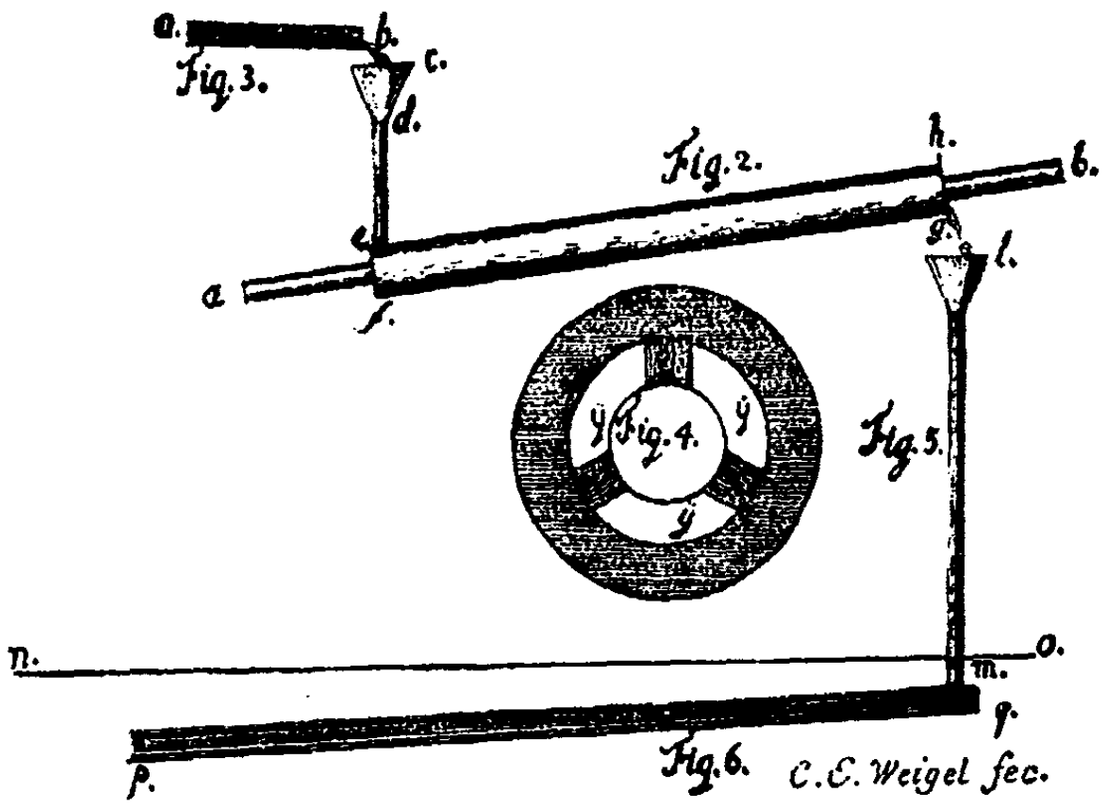
[1]) Diese Berichte 15, 1484, 2179.

10. Georg W. A. Kahlbaum: Der sogenannte Liebig'sche Kühlapparat.

(Eingegangen am 2. Januar.)

Unter No. 475 und 521 des vorigen Jahrganges dieser Berichte finden sich zwei kurze Mittheilungen des Titels: »Eine Modification des Liebig'schen Kühlapparates« von J. J. L. van Rijn und von Hugo Michaelis, in welchen, dem allgemeinen Gebrauche entsprechend, die bekannte Kühlvorrichtung, bei der ein inneres Rohr durch eine, von einem weiteren äusseren Rohre umhüllte, aufsteigende Säule von kaltem Wasser gekühlt wird, als Liebig'scher Kühlapparat bezeichnet wird.

Diese Bezeichnung ist, so allgemein und gang und gebe sie auch ist, doch durchaus falsch. Dieser Kühlapparat ist mehr als 30 Jahre vor Liebig's Geburt von dem weiland stud. med. Christian Ehrenfried Weigel [1]), Sundensis Pomeranus, erfunden und in seiner am 25. März 1771 (Liebig wurde am 13. Mai 1803 geboren) vertheidigten Göttinger Dissertation: »Observationes chemical et mineralogical« abgebildet und beschrieben worden. Im Facsimiledruck lasse ich unten die, wie die Unterschrift zeigt, von Weigel selbst entworfene Zeichnung folgen.



[1]) Ch. E. Weigel wurde am 24. Mai 1748 zu Stralsund geboren, studirte in Göttingen Medicin, promovirte 1771, wurde 1775 Professor der Botanik und Chemie zu Greifswald und starb daselbst am 8. August 1831. Weigel

Die Zeichnung ist bis auf Fig. 4 leicht verständlich. Diese Fig. 4 zeigt den äusseren Durchschnitt bei g. h. der Fig. 2. Das innere Rohr wurde von Weigel nicht, wie wir das jetzt thun, oben und unten mit Stopfen in das äussere eingepasst, sondern unten angekittet, während es oben durch drei Blechstützen centrisch gehalten wurde; dort war der Kühler offen. Damit das Wasser nicht am Kühler herablief, war um denselben noch ein Blechkranz gelöthet, wie ihn der äussere dunkle Kranz der Fig. 4 und die überspringenden Striche bei g. h. Fig. 2 zeigen. Hier verwendete, es handelt sich in Observatio I um »Destillatio spiritus vini«, Weigel einen Blechkühler. In dem zweiten Theil seiner »Obss. chem. et min.«, die 1773 in Greifswald erschienen, beschreibt er und bildet auch einen Glaskühler ab.

Uebrigens trifft Liebig an der Anmaassung der Erfinderrechte durchaus keine Schuld. In seinem »Handbuch der Chemie mit Rücksicht auf die Pharmacie« von 1843 beschreibt Liebig in § 420, der der Destillation gewidmet ist, u. a. auch die verschiedenen Kühlvorrichtungen; dabei heisst es: »Der Göttling'sche Kühlapparat bietet ebenfalls manche Vortheile«, und nun folgt die Beschreibung des Weigel'schen Apparates.

Liebig nennt den Apparat Göttling'schen, weil der Herausgeber des Almanaches für Scheidekünstler und Apotheker, Prof. Joh. Frd. Aug. Göttling[1]) in Jena, in der Ausgabe dieses Almanachs für das Jahr 1794 den Apparat abbildet und beschreibt.

Aber auch Göttling hat sich keineswegs eines Plagiats schuldig gemacht; denn der Beschreibung des Kühlers lässt er die folgenden Worte vorangehen: »Ich hatte sehr oft Gelegenheit, verschiedene Arbeitshäuser der Pharmaceutiker zu besuchen und fand mit Bewunderung, dass man von der so bequemen und nützlichen Kühlanstalt des Hrn. Prof. Weigel noch gar keinen Gebrauch macht.«

In beiden Fällen sind also nicht die Veröffentlicher, sondern die wenig aufmerksamen Leser für das Unrecht, welches dem eigentlichen Erfinder zugefügt worden ist, verantwortlich zu machen.

Noch bemerken will ich, dass in einer Notiz in Crell's Annalen von 1790 Weigel's Kühler ebenfalls, jedoch ohne Zeichnung be-

---

hat hervorragende Verdienste um die Einführung der antiphlogistischen Chemie in Deutschland, indem er schon 1784 Lavoisier's »Opuscules physico-chimiques« in's Deutsche übertrug.

[1]) Joh. Frd. Aug. Göttling, geb. 5. Juni 1755 zu Derenburg bei Halberstadt, war anfangs Pharmaceut, studirte in Göttingen, wurde 1789 Professor der Chemie, Pharmacie und Technologie zu Jena, wo er am 1. September 1809 starb. Auch er nahm verhältnissmässig früh das Lavoisier'sche System an, jedoch mit einigen Modificationen, die er an demselben anzubringen für nöthig hielt.

sprochen und empfohlen wird und dass nach einer weiteren Notiz in Göttling's Taschenbuch und Almanach für 1797, Prof. Gadolin zu Åbo in Finnland dieselbe Kühlvorrichtung empfohlen, angewendet und in dem 12. Bande der Verhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Stockholm beschrieben hat. Das Original war mir nicht zugänglich.

Weigel's Arbeiten sind auch in deutscher Uebersetzung 1779 in Königsberg erschienen; auch in dieser Ausgabe ist der Kühler abgebildet und beschrieben.

Kopp erwähnt in seiner Geschichte der Chemie von 1845 Bd. III S. 39 die Dissertation Weigel's, ohne jedoch auf deren ersten Theil einzutreten, was allerdings in dem Zusammenhange nicht wohl möglich war.

Basel, am 24. December 1895.

---

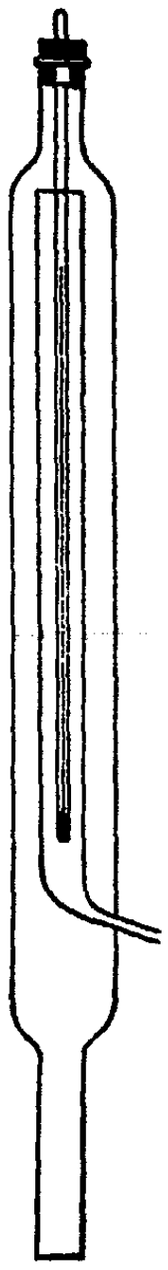
11. Georg W. A. Kahlbaum: Normalsiederohr.

(Eingegangen am 2. Januar.)

Bei Gelegenheit einer Arbeit, die ich im Beginne dieses Jahres mit Hrn. Dr. von Wirkner angestellt habe über die Wirksamkeit der verschiedenen Colonnenapparate[1]), und die, wie ich bemerken will, zu keinem nennenswerthen Resultate führte, haben wir auch die verschiedensten Siederohre construirt und erprobt, von denen wir das unten abgebildete, als nach unseren Erfahrungen beste, empfehlen möchten.

Nothwendig bei jeder einigermaassen genauen Siedepunktbestimmung ist unbedingt die Anwendung eines doppelten Dampfmantels,

[1]) Vergleichende Untersuchungen über die fractionirte Destillation mittels verschiedener Siederohre und Colonnen sind 1884 von Dr. Hans Kreis angestellt worden. Vergl. Ann. d. Chem. 224, 259. In dieser Arbeit wird auch die Hempel'sche Colonne (Zeitschr. f. analyt. Chem. 20 [1881], Heft 4) erwähnt und geprüft. Die Hempel'sche Colonne besteht aus einem Glasrohr, das mit Glasperlen als Deflegmatoren angefüllt ist. Das Resultat, das Kreis mit dieser Colonne erzielte, ist ein sehr gutes. In dem Bulletin de la Société chimique de Paris, 3. Serie, T. 13, p. 108, vom Februar 1895 beschreibt P. Monnet eingehend die Hempel'sche Colonne als neu, nur füllt er, wohl weniger glücklich, das Siederohr anstatt mit Glasperlen mit Schrot.



wie das ja längst bekannt ist. Die bisher gebräuchlichste Art von solchen Siederohren war so angeordnet, dass um das, von dem Siedekolben aufwärts führende Dampfrohr, welches am oberen Theile zwei Löcher zum Austritt des Dampfes trug, ein Glasmantel geschmolzen war, an dessen unterem Teile das zum Kühler führende Abzugsrohr der Dämpfe angeblasen war. Diese Vorrichtung hat zwei Fehler: einmal verursacht beim Destilliren hochsiedender Flüssigkeiten die Ausdehnung des an zwei Stellen verschmolzenen inneren und äusseren Rohres leicht Spannungen und damit ein Reissen des Apparates, und weiter verhindern die unvermeidlichen Schmelzwülste ein genaues Ablesen an jedem Orte der Scala des Thermometers; zudem können Fehler durch Anspritzen von Flüssigkeitstheilchen oder aufsteigende Blasenhäutchen, die die Thermometerkugel benetzen, bei heftigem Kochen unschwer eintreten. Schmilzt man das innere Rohr nur unten mit dem äusseren zusammen, indem man es in dasselbe frei hineinragen lässt, so sind zwar die aus der Spannung des Glases und in Folge der Schmelzwülste eintretenden Fehler gehoben, die anderen gerügten Missstände dagegen bleiben bestehen, und dazu kommt, dass der Theil der destillirten Flüssigkeit, der mit dem das Thermometer haltenden Kork in Berührung kommt, an den äusseren Wandungen abfliessend, mit den condensirten Dämpfen in die Vorlage gelangt. Wie leicht das zu Verunreinigungen führt, braucht nicht gesagt zu werden. Wir haben deshalb dem von uns construirten Siederohr die folgende Form gegeben, bei welcher die Zeichnung die Beschreibung illustriren möge. Nicht das die Dämpfe zuführende, sondern das zum Kühler führende Rohr umschliesst die Thermometerkugel; die aufsteigenden Dämpfe bilden also nicht wie sonst zuerst den inneren und dann den äusseren Dampfmantel, sondern gerade umgekehrt. Bei solcher Anordnung liegt es auf der Hand, dass auch bei heftigem Kochen niemals Theilchen der siedenden Flüssigkeit an das Thermometer gelangen können; das Princip des doppelten Dampfmantels ist voll gewahrt; da das innere Rohr frei hineinragt, ist eintretende Spannung mit ihren Folgen nicht zu befürchten, und endlich fliesst die mit dem Kork in Berührung gekommene Flüssigkeit an den äusseren Wandungen in den Siedekolben zurück und gelangt nicht in die Vorlage.

Es ist klar, dass man ein solches Rohr für die Destillation im Vacuum auch an ein anderes, durch welches die Capillare zu führen

ist, anschmelzen kann, wie das früher[1]) schon angegeben wurde. Dieses Siederohr, das wir, wie gesagt, seit etwa einem Jahre in Gebrauch haben, hat sich durchaus bewährt und ersetzt uns in seiner Wirksamkeit die früher stets angewandten kleinen Platin-Colonnen vollständig. Diese gute Wirksamkeit ist leicht erklärlich dadurch, dass der Dampf zuerst das weitere äussere Rohr füllen muss und sich dort erheblich abkühlt, höher siedende Bestandtheile also nicht mit überführen wird. Es soll jedoch nicht mit dem Vorstehenden gesagt sein, dass der kleine Apparat die in der Laboratoriums-Grosstechnik zur Anwendung gelangenden grossen Platin-Colonnenapparate vollständig zu ersetzen im Stande sei.

Basel, am 24. December 1895.

12. Victor Kaufmann: Ueber Biphenylendiphenyläthen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut Genf.]

(Eingeg. am 30. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Angeregt von Hrn. Prof. Graebe unternahm ich die Synthese des bisher nicht bekannten Kohlenwasserstoffs, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C:(C_6H_5)_2$, Biphenylendiphenyläthen. Die Darstellung desselben erschien von Interesse, um festzustellen, ob derselbe gefärbt sei oder nicht, da er der Constitution nach in der Mitte steht zwischen dem farblosen Tetraphenyläthen und dem intensiv rothen Dibiphenylenäthen.

Versuche das Biphenyleudiphenyläthen aus Benzophenon und Fluoren durch Condensation mit Hülfe von Natriumacetat zu erhalten, waren ohne Erfolg. Ebenso wenig gelang die Darstellung durch Behandeln gleicher Moleküle Fluoren und Diphenylmethan mit Schwefel bei 240—300°, durch Einwirkung von Fluorenonchlorid[2]) auf Diphenylmethan und durch Einwirkung von Natrium auf die gemischten Chloride des Fluorenons und Benzophenons. Zum Ziele führte allein die Condensation von Benzophenonchlorid und Fluoren, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH_2 + Cl_2C(C_6H_5)_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C:C(C_6H_5)_2 + 2\,HCl.$$

[1]) Kahlbaum, »Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen«, Leipzig, Barth, 1885, S. 54.

[2]) Erstmals zu diesem Zweck aus Diphenylenketon und Phosphorpentachlorid dargestellt.

Trotzdem die Analysen des erhaltenen Productes der Theorie entsprachen, entstanden doch Zweifel an dessen Identität, da in dem Reactionsgemisch auch die Bedingungen zur Bildung von Dibiphenylenäthen, Dibiphenylenäthan und Tetraphenyläthen gegeben sind:

1) $2\ \begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>CH_2 + 2Cl_2C(C_6H_5)_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>C:C<\!\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}$
$+\ (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2 + 4\,HCl.$

2) $4\ \begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>CH_2 + 2\,Cl_2C(C_6H_5)_2 = 2\ \begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>HC.CH<\!\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}$
$+\ (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2.$

Ein Reactionsverlauf nach Gleichung 1) war ausgeschlossen, da das erhaltene Product farblos war.

Bei geeignetem Mischungsverhältniss liess sich die Reaction nach Gleichung 2) leiten. Der bei normalem Verlauf gebildete Körper ist jedoch nicht identisch mit Dibiphenylenäthan, da er sich nicht wie dieses zum rothen Dibiphenylenäthen oxydiren lässt. Eine Verwechslung mit Tetraphenyläthen war dagegen nicht unbedingt ausgeschlossen. Das Biphenylendiphenyläthen unterscheidet sich von demselben nur um einen Mindergehalt von 2 H, was einer Differenz von ½ pCt. Wasserstoff entspricht. Die Analysen sprachen für Biphenylendiphenyläthen. Um jeden Zweifel zu beseitigen, wurde das Tetraphenyläthen zum Vergleich herangezogen. Dargestellt nach den Angaben von Boissien zeigte es nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen constanten Schmp. von 222°. Der neue Kohlenwasserstoff zeigte den constanten Schmelzpunkt 229½°. Ausserdem liefert er im Gegensatz zu Tetraphenyläthen eine wohl charakterisirte Pikrinsäureverbindung.

Ein Bromadditionsproduct des Biphenylendiphenyläthens zu erhalten. gelang nicht, da sich analog wie beim Tetraphenyläthen Substitutionsproducte bildeten. Dagegen erhält man durch Reduction ein Wasserstoffadditionsproduct.

Bei der Reduction mit Zinkstaub im Rohr ging der grösste Theil des Körpers unverändert und als Wasserstoffadditionsproduct über. Beim Umkrystallisiren blieb in der Mutterlauge Fluoren zurück, das durch seinen Schmelzpunkt identificirt wurde, und, dem Geruch und Aussehen nach zu schliessen, auch etwas Diphenylmethan.

Es ist nunmehr festgestellt, dass dem Reactionsproduct die Constitution des Biphenylendiphenyläthens zukommt:

1. Da die noch in Betracht kommenden Körper nach Obigem ausgeschlossen sind, durch seine Bildungsweise.

2. Durch die Bildung eines Wasserstoffadditionsproductes und einer Pikrinsäureverbindung (Doppelbindung).

3. Durch die Bildung von Fluoren und (wahrscheinlich) Diphenylmethan bei der Reduction mit Zinkstaub.

Wie schon oben erwähnt, ist das Biphenylendiphenyläthen farblos. Ich habe andern Orts [1]) die Vermuthung ausgesprochen, dass dasselbe im Gegensatz zu Dibiphenylenäthen farblos sei, weil sein Molekül kein festes Gefüge mehr bildet, sondern die 2 Phenyle frei um ihre Axe rotiren können.

Ich behalte mir vor, auf diese Frage zurückzukommen.

Biphenylendiphenyläthen.

Benzophenonchlorid und Fluoren werden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte gemengt und im Paraffinbad allmählich erhitzt, bis die Temperatur auf 320 — 330° gestiegen ist. (Thermometer im Reactionsgemisch). Man hält die Schmelze noch ca. 5 — 10 Minuten auf dieser Temperatur; die Salzsäureentwicklung, die anfangs ziemlich heftig war, hat dann ganz aufgehört. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in wenig heissem Benzol. Aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Biphenylendiphenyläthen ab, das nach 2— 3 maligem Umkrystallisiren analysenrein ist. Es krystallisirt je nach Concentration der Lösung in völlig farblosen Blättchen oder krystallbenzolhaltigen Nadeln, die sehr rasch verwittern; Schmp. 229½°. Der Körper ist sehr schwer löslich in Aether, Ligroïn und Alkohol, reichlich löslich in heissem Benzol und Chloroform.

Analyse: Ber. Procente: C 94.54, H 5.45.
Gef. » » 94.16, 94.22, » 5.59, 5.52.

Die Reaction verläuft am besten mit kleinen Mengen, je ca. 4—5 g Gemisch. Die Ausbeute beträgt ca. 50 — 60 pCt. der Theorie. Ein Ueberschuss von Fluoren führt, wie schon oben erwähnt, zur Bildung von Dibiphenylenäthan.

Biphenylendiphenyläthan.

Ungefähr 3 g Biphenylendiphenyläthen werden in so viel heissem Amylalkohol gelöst, dass eine gesättigte Lösung entsteht. Diese kocht man mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler. Aus der erkalteten Lösung fällt das Reductionsproduct aus, das durch Zusatz von Aethylalkohol vollständig ausgefällt wird. Man krystallisirt es aus Benzol um und erhält es so in Gestalt von Blättchen, die 2 Moleküle Krystallbenzol enthalten. Schmp. 217—218°. Die Analyse des bei 140° getrockneten Products ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 93.97, H 6.03, Benzol 32.97.
Gef. » » 93.87, » 6.05, » 32.10.

[1]) Chem.-Ztg. 1895, 1033.

Pikrinsäureverbindung des Biphenylendiphenyläthens.

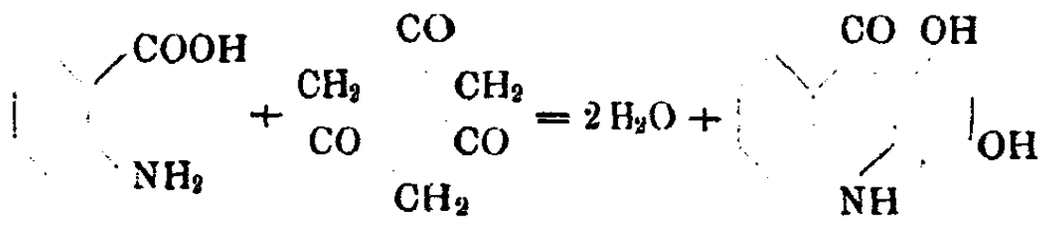
Zu einer heissen Lösung des Kohlenwasserstoffs in Benzol fügt man, in wenig Benzol gelöst, die berechnete Menge Pikrinsäure. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in schönen gelben Nadeln aus. Sie zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 198°.

Analyse: Ber. Procente: Pikrinsäure 40.95.
Gef. » » 40.72.

13. St. Niementowski: Ueber das Chinacridin.

[Vorgelegt d. Akad. d. Wissensch. in Krakau in der Sitzung vom 2. Decbr. 1895.]
(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

A. von Baeyer bewies im Jahre 1885, dass das Phloroglucin in zweierlei Arten als Trioxybenzol und Triketohexamethylen reagiren kann [1]). Nach der zweiten Auffassung enthielt das Phloroglucin dreimal die Gruppirung .CO.CH_2., es lag somit die Vermuthung nahe, dass ein derartig constituirter Körper mit Leichtigkeit mit Anthranilsäure reagiren wird. Gestützt auf meine in den letzten Jahren publicirten Erfahrungen auf dem Gebiete der Condensationsvorgänge der Anthranilsäure, schien es mir wahrscheinlich, dass die Reaction mit Phloroglucin nach dem Schema:



unter Bildung eines Acridonderivates verlaufen werde. Diese Annahme war um so mehr berechtigt, als nach einer Mittheilung von J. Eliasberg und P. Friedländer [2]) vom Jahre 1892 als Einwirkungsproduct des *o*-Amidobenzaldehyds auf Phloroglucin bei Gegenwart von Natronlauge nach ihrer mit gewisser Reserve ausgesprochenen Meinung ein Dioxyacridin entsteht.

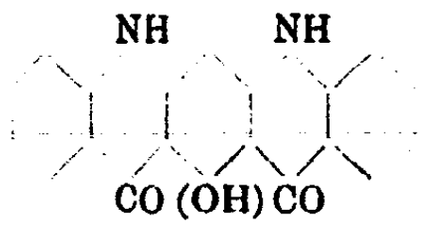
Meine bei Temperaturen von ca. 150° mit Anthranilsäure und Phloroglucin angestellten Versuche bewiesen, dass diese Körper thatsächlich einer lebhaft vor sich gehenden Condensation fähig sind, als deren Hauptproduct ein bei 360° noch nicht schmelzender, in sämmtlichen öfters gebrauchten organischen Solventien völlig unlöslicher Körper resultirt. Ich glaubte vor mir das gesuchte Dioxyacridon zu

[1]) Adolf von Baeyer, diese Berichte 19, 159.
[2]) J. Eliasberg und P. Friedländer, diese Berichte 25, 1758.

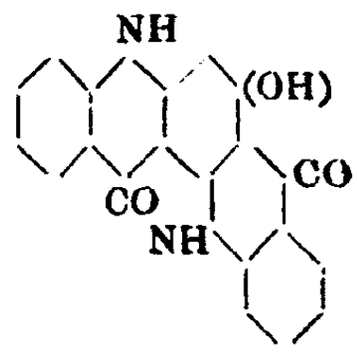
haben, als die Analysen der Substanz und die Producte der Zinkstaubdestillation mich des Besseren belehrten. Die Muttersubstanz meines Condensationsproductes besass die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_2$. Die Anwesenheit zweier Stickstoffatome im Molekel des Körpers zeigte, dass der Condensationsvorgang nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_7NO_2 + C_6H_6O_3 = 4\,H_2O + C_{20}H_{12}N_2O_3$$

verlaufen ist. Zwei Paare der Carbonylmethylengruppen des Triketohexamethylens sind in Wechselwirkung mit zwei Molekeln Anthranilsäure getreten. Dieses konnte auf zweierlei Wegen, unter Bildung eines anthracen-

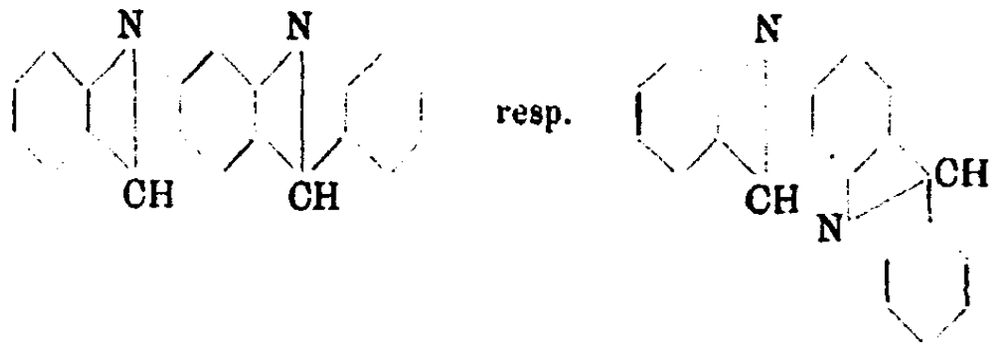


oder eines phenanthrenartigen Productes



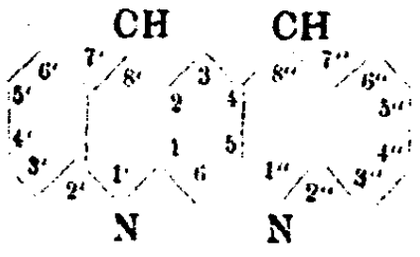
geschehen.

Bisher habe ich nicht entscheiden können, welches Schema meinem Condensationsproducte zukommt; einige Thatsachen sprechen für die erste Formel, gewisse andere lassen es als ein Gemisch beider isomeren erscheinen. Das Product der Zinkstaubdestillation $C_{20}H_{18}N_2$ muss naturgemäss folgenden Formelbildern entsprechen:



Dasselbe erscheint in beiden Fällen als durch Zusammentreten eines Chinolinrestes mit einem Acridinkerne entstandener Complex, deswegen gebe ich ihm den Namen Chinacridin. Gleichzeitig sei bemerkt, dass ich beide theoretisch möglichen Isomeren als der α- resp. β-Reihe angehörend zu unterscheiden gedenke, und zum Behufe ratio-

neller Benennung verschiedener Derivate folgende Bezeichnungsweise vorschlage:





Der hier beschriebene neue Typus aromatischer Basen weist die grösste Aehnlichkeit mit dem Acridin auf. Trotz seines hohen Molekulargewichts besitzt das Chinacridin den verhältnissmässig einfachen Bau aromatischer Kohlenwasserstoffe, ein Umstand, welcher die Vermuthung nahe legt, dass es sich in minimaler Menge neben Acridin, Carbazol und dergl. im Steinkohlentheer finden dürfte. Aehnliche Ueberlegungen, ein Vergleich der Formeln des Chinacridins mit denjenigen für Anthracen, Acridin, Alizarinblau u. dergl. m. lassen die Annahme vom chromogenen Charakter der neuen Substanz ausser Zweifel. Zweifelhaft erscheint mir dagegen, ob es der Technik möglich wäre, auf dem hier vorgezeichneten Wege diese Materien als Ausgangsproducte der Farbstoffe zu verwenden. Die Kosten ihrer Darstellung wären zu hoch. Doch ist der Nachweis der Existenzfähigkeit des Chinacridincomplexes schon an und für sich insofern werthvoll, als hierdurch die Anregung zu Versuchen seiner Darstellung auf für die Technik rationelleren Wegen gegeben ist.

Oxychinacridon.

Mehrere Versuchsreihen wurden angestellt zum Zwecke der Auffindung günstigster Condensationsverhältnisse der Anthranilsäure mit Phloroglucin. Es wurde dabei bemerkt, dass die Anwendung der Condensationsmittel, wie z. B. Natronlauge, unnöthig ist, denn die Reaction verläuft hier, ähnlich wie bei meinen δ-Oxychinazolinsynthesen, am glattesten beim directen Erhitzen feingepulverter und innig gemischter Componenten. Dabei verliert bei ca. 110° das Phloroglucin sein Krystallwasser, sodann bei ca. 140° entsteht eine homogene Schmelze, in der bald, Temperatur ca. 150°, eine heftige Reaction unter Entwickelung von Wasserdampf und geringer Menge Kohlensäure, vor sich geht. Nach 15—20 Minuten erstarrt der gelb-grün gefärbte Kolbeninhalt. Wurde das Erhitzen in diesem Stadium unterbrochen und zur Abscheidung des Condensationsproductes sofort geschritten, so besitzt das Oxychinacridon eine hellgelbe Färbung und die Merkmale chemisch reinen Productes, bildet aber selten mehr als

50 pCt. der Menge der zur Condensation angewandten Anthranilsäure. Erhitzt man dagegen den Kolben nach Ablauf der ersten heftigen Reaction noch eine bis zwei Stunden lang bei langsam steigender Temperatur bis auf 200—230°, so ist die Farbe des Condensationsproductes dunkler, schmutzig-grün, aber die Ausbeute höher.

Weiter wurde constatirt, dass die Mengenverhältnisse der beiden reagirenden Stoffe ebenfalls die Ausbeute an Oxychinacridon beeinflussen. Die Theorie fordert, gemäss der Reactionsgleichung, für je eine Molekel Phloroglucin, zwei Molekel Anthranilsäure. Bei Anwendung dieser Quantitäten zerfällt der Hauptantheil der Säure in Kohlensäure und Anilin, besonders in denjenigen Fällen, in welchen die anfängliche Maximaltemperatur von ca. 145—150° nicht peinlich innegehalten wurde. Die rapid verlaufende Reaction muss durch Herausnehmen des Kolbens aus dem Metallbade gemässigt werden. Bedeutend sicherer konnte die Condensation geleitet werden, und die Ausbeute an Oxychinacridon wurde günstiger gefunden in den Fällen, wo gleiche Gewichtstheile in Anwendung kommen, was unter Berücksichtigung des Wassergehaltes des Phloroglucins einem geringen Ueberschuss an Anthranilsäure über die äquimolekulare Menge entspricht.

Die Isolirung des Oxychinacridons aus dem rohen Reactionsproducte basirt in sämmtlichen Fällen auf seiner beinahe vollkommenen Unlöslichkeit in organischen Solventien. Der noch warme Kolbeninhalt wurde am zweckmässigsten mit Aceton extrahirt, so lange die Auszüge noch gelb gefärbt erschienen. Das auf dem Filter zurückbleibende Product besass, wie oben erwähnt, je nach der Art der Darstellung hellgelbe bis schmutzig-grüne Färbung. Es ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 73.17, H 3.66, N 8.53.

Gef. » » 72.55, 72.78, » 3.96, 3.93, » 8.53, 8.32.

Die Ausbeute an derartig gereinigtem Producte betrug in günstigsten Fällen 90—95 pCt. von angewandtem krystallwasserhaltigen Phloroglucin.

Das Oxychinacridon bleibt im Capillarrohr erhitzt bis 370° unverändert, von da an bis 410° schwärzt es sich in Folge langsam vor sich gehender Zersetzung[1]). Es ist in sämmtlichen öfters ge-

[1]) Zur Bestimmung dieser hohen Temperaturgrade bediente ich mich eines von Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin bezogenen Stab-Quecksilberthermometers mit bis 450° reichender Skala. Da Paraffin bei ca. 370—380° zu sieden anfängt, verwandte ich ein Luftbad, welches aus drei in einander passenden Eprouvetten bestand. Der Boden des innersten und des äusseren Reagenzglases wurde aufgeblasen, und im oberen Theil des mittleren befanden sich zwei oder drei Oeffnungen; dadurch würde die Circulation der warmen Luft und der Ausgleich der Temperatur des Bades wesentlich erleichtert.

brauchten organischen Solventien praktisch unlöslich, nur vom Phenol und Phenylhydrazin wurden bei Siedetemperaturen dieser Körper geringe Mengen des Oxychinacridons aufgenommen. Beim Erkalten dieser Lösungen krystallisirt es in mikroskopischen Kügelchen, welche bei 1000facher Vergrösserung in concentrisch gruppirten Nadeln aufgelöst erscheinen. Wegen dieser Unlöslichkeit wurde die Controlle der oben aufgestellten Formel, durch Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur der Lösungen, unmöglich.

Das Oxychinacridon ist ein chemisch indifferenter, in verdünnten Säuren und Alkalien, auch in alkoholischer Kalilauge, unlöslicher Körper. In concentrirter Schwefelsäure bildet es Lösungen, welche bei hellgelber Farbe des ursprünglichen Productes gelb gefärbt sind und äusserst lebhaft grün fluoresciren, bei schmutzig-grüner Farbe des festen Oxychinacridons beinahe undurchsichtig, schwärzlich-grün erscheinen.

In siedendem Wasser ist das Oxychinacridon völlig unlöslich.

Acetoxychinakridon.

Es wurde dargestellt aus 4 g Oxychinacridon zum Zwecke der Feststellung der in seiner Molekel enthaltenen Hydroxylgruppen, durch Erhitzen während 20 Stunden im Metallbade auf 175° mit 4 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid. Das mit Wasser ausgewaschene Reactionsproduct wurde nach dem Austrocknen direct analysirt, weil es ebenso wie das Ausgangsmaterial durch Unlöslichkeit in organischen Solventien ausgezeichnet ist.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{11}N_2O_2(O.CO.CH_3)$.

Procente: C 71.35, H 3.78, N 7.57.

Gef. » » 71.59, » 3.92, » 7.35.

Amorph. Bleibt unverändert beim Erhitzen bis auf 360°.

Trinitrooxychinacridon.

Um über die chromogene Natur des Oxychinacridons Aufschluss zu erlangen, wurden Nitrogruppen in sein Molekel eingeführt. Die Nitrirung geschah durch portionenweises Eintragen von 5 g gepulvertem Oxychinacridon in 40 g rauchender, mit Wasser gekühlter Salpetersäure, specifisches Gewicht 1.52. Die rothe salpetersaure Lösung wurde in Wasser gegossen, der rehbraune Niederschlag gut ausgewaschen und lufttrocken analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_9(NO_2)_3N_2O_3 + H_2O$.

Procente: C 49.90, H 2.28, N 14.55.

Gef. » » 50.25, 50.47, » 2.60, 2.61, » 13.32.

Die Anwesenheit von einer Molekel Wasser konnte nicht direct festgestellt werden, in Folge der Zersetzung, welcher der Trinitrokörper schon bei 100° im Trockenschrank anheimfällt.

Das Trinitrooxychinacridon zersetzt sich unter Schwärzung bei 270—280°. Es ist in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, löslich in alkalischen Laugen.

Während das chemisch indifferente Oxychinacridon keine färbenden Eigenschaften besass, färbt die schwache Säure, als welche das Trinitrooxychinacridon erscheint, chromgebeizte Wolle und Baumwolle in hell rehbraunen Tönen, — es egalisirt indessen schwer, ist nicht vollständig walkecht und auch auf Baumwolle nur mässig seifenecht; da seine Farbkraft nur gering, ist seine Verwerthung als Farbstoffes ausgeschlossen.

Chinacridin.

Die Zinkstaubdestillation des Oxychinacridons wurde in Partien von je 5 g innig gemischter Substanz mit ca. 70 bis 100 g Zinkstaub in üblicher Weise im Wasserstoffstrome durchgeführt. Als Vorlage dienten ein leeres doppelt tubulirtes Kölbchen und ein mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gefüllter Will-Varrentrapp'scher Kugelapparat. Der Hauptantheil des Chinacridins sammelt sich im abwärts gebogenen Schnabel der Verbrennungsröhre, der Rest im ersten Absorptionskölbchen. Ihr Inhalt wurde gemeinsam verarbeitet und gereinigt durch Umkrystallisiren aus Benzol und schliesslich aus Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2$.

Procente: C 85.71, H 4.29, N 10.00.

Gef. » » 85.84, » 4.58, » 10.43.

Das Chinacridin krystallisirt in länglichen, farblosen Plättchen vom Schmp. 221° C. In neutralen organischen Lösungsmitteln ist es im Allgemeinen schwer löslich; — verhältnissmässig am schwersten im Aether, am leichtesten löslich in Benzol und Aethylacetat. Einige dieser Lösungen, wie z. B. diejenigen in Aether oder Aethylacetat zeigen lebhafte bläuliche Fluorescenz. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Praktisch unlöslich in Wasser.

Die ersten benzolischen Mutterlaugen des Chinacridins enthalten eine Substanz, welche durch weiteres Eindampfen der Lösung zur Krystallisation gebracht und dann am Filter mit Alkohol ausgewaschen wurde. Sie schmolz bei 213°. Dieser Schmelzpunkt konnte, trotz wiederholten Krystallisirens aus Alkohol, nicht erhöht werden, was unter Rücksichtnahme der Resultate der Analyse:

Ber. für $C_{20}H_{12}N_2$.

Procente: C 85.71, H 4.29,

Gef. » » 84.60, » 4.75, 4.50,

die Vermuthung nahelegt, dass diese Substanz die zweite isomere Form des Chinacridins vorstellt. Aus einer von 210—213° schmelzenden Fraction dieser Substanz wurde ein bei 265° C. mit Zersetzung

schmelzendes Platindoppelsalz erhalten, welches einen für das Platindoppelsalz des Acridins stimmenden Platingehalt ergab.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_9N . HCl)_2PtCl_4$.
Procente: Pt 25.34.
Gef. » » 24.35, 24.62.

Ob nun das Acridin im Ausgangsmaterial ursprünglich enthalten war und gerade durch seine Anwesenheit die Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 213° bedingte, oder erst aus demselben unter dem spaltenden Einfluss der Salzsäure entstanden ist, — die endgiltige Entscheidung dieser Angelegenheiten muss den weiteren experimentellen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Der als zweite Vorlage bei der Zinkstaubdestillation verwandte, mit verdünnter Säure beschickte Kugelapparat enthielt neben Spuren theerartiger Körper, von welchen durch Filtration getrennt wurde, eine Substanz, welche der Lösung olivrothe Färbung und intensive grüne Fluorescenz ertheilte. In dieser Lösung schieden sich manchmal nach mehrstündigem Stehen röthliche Flocken in Quantitäten, welche kaum Milligramme erreichen dürften und deswegen vor der Untersuchung beseitigt wurden, ab. Ihre Filtrate wurden mit Ammoniak alkalisirt und der in Nadeln ausgeschiedene Körper nach Auswaschen und Austrocknen aus Aether umkrystallisirt. Er schmolz bei 107° und besass sonst alle Eigenschaften des reinen Acridins.

Den ammoniakalischen Filtraten des rohen Acridins wurden durch Aether Spuren eines Oeles entzogen, welches den Geruch der Chinolinbasen und die Reactionen des Anilins zeigte. Die Anwesenheit dieser letzteren Base wurde durch Darstellung des bei 112—114° schmelzenden Acetanilids nachgewiesen.

Als Producte der Zinkstaubdestillation wurden demnach aufgefunden: das Chinacridin, Schmp. 221° C., sein Isomeres, Schmp. 213°, dessen homogene Natur noch zweifelhaft erscheint, das Acridin, Schmp. 107°, Spuren von Anilin und vielleicht auch Chinolin. In die relativen Mengenverhältnisse dieser Körper giebt Folgendes genauen Einblick: Aus 33 g Oxychinacridon wurden erhalten 1.3 g chemisch reinen Chinacridins, Schmp. 221°, 0.3 g des bei 212° schmelzenden Isomeren, 0.45 g Acridin und einige Tropfen chinolinartig riechenden Oeles, aus dem eine für die Schmelzpunktbestimmung ausreichende Probe des Acetanilids dargestellt wurde. Das Auftreten des Acridins, Anilins und vielleicht auch Chinolins unter den Producten der Zinkstaubdestillation, glaube ich einem Zerfall des Chinacridinmoleküls unter dem Einfluss hoher Hitzegrade zuschreiben zu müssen.

Tetrahydrochinacridin.

Unter dem Einfluss des Natriumamalgams entsteht bekanntlich aus Acridin ein Dihydroderivat. Dasselbe Reagens sollte das Chin-

acridin in ein Tetrahydrochinacridin überführen. Das Experiment bestätigte diese Annahme und lieferte hiermit eine wichtige Stütze der Constitutionsauffassung des Chinacridins.

1.3 g Chinacridin wurde in circa 120 ccm Alkohol suspendirt und mit Natriumamalgam 12 Stunden lang gekocht. Das heiss filtrirte Reactionsproduct lässt am Filter einen hellgelben, sehr schwer löslichen Niederschlag zurück vom Schmp. 272°. Dieser Körper wurde aus Benzol umkrystallisirt, nach dem Austrocknen mit Wasser ausgewaschen, nochmals aus Benzol umkrystallisirt und analysirt. Es wurden erhalten 0.6 g chemisch reiner Substanz.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$.

Procente: C 84.51, H 5.63.

Gef. » » 84.75, » 5.70.

Das Tetrahydrochinacridin erweicht bei 255° und schmilzt bei 272°. Es krystallisirt aus Benzol in grossen, goldgelben Blättchen. In organischen Lösungsmitteln ist es im Allgemeinen bedeutend schwerer löslich als Chinacridin; verhältnissmässig am leichtesten von indifferenten Solventien, wird es von siedendem Benzol mit gelber Farbe und prächtig grüner Fluorescenz aufgelöst. In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich.

Mit Essigsäureanhydrid übergossen färbt es die Lösung schon in der Kälte carminroth, beim Erwärmen geht es vollständig mit intensiv blutrother Farbe in Lösung und nach dem Erkalten krystallisirt daraus eine geringe Menge des Chinacridins.

Diese Mittheilung enthält den wesentlichsten Theil meiner zur Aufklärung der Constitution des Chinacridins unternommenen Arbeit. Denjenigen Theil der Untersuchung, welcher zum Gegenstande das in Aceton leicht lösliche Product der Condensation des Phloroglucins mit Anthranilsäure hat, sowie meine Versuche über den Verlauf der Oxydation des Oxychinacridons und die Beschreibung eines Dimethyloxychinacridons werde ich bald in weiteren Mittheilungen an dieser Stelle niederlegen.

Lemberg, im December 1895. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

---

14. A. Piutti: Ueber die Einwirkung der Bernsteinsäure auf das *p*-Amidophenol und dessen Aether[1]).

(Eingeg. am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Vorliegende Untersuchung kann als eine Fortsetzung meiner früheren Arbeiten »über die Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf Amide und Amidophenole«[2]) betrachtet werden; der Hauptzweck derselben ist jedoch nicht, den Verlauf der Reaction zu studiren, sondern die Herstellung von Substanzen, welche in der Praxis mit Vortheil jene Derivate des *p*-Amidophenetols und des *p*-Amidophenmethols (Phenacetin, Methacetin) ersetzen könnten und nicht die für letzteren beklagten Uebelstände zeigten (Unlöslichkeit in Wasser, Unmöglichkeit der Salzbildung, und besonders die tiefgreifende Wirkung auf das Hämoglobin des Blutes.

In der That, unter den in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen befinden sich zwei, das *p*-Aethoxyphenylsuccinimid (Pyrantin) und das Natriumsalz der *p*-Aethoxyphenylsuccinaminsäure (lösliches Pyrantin), welche auf Grund der eingehenden physiologischen Untersuchung den Voraussetzungen entsprechen.

p-Oxyphenylsuccinimid, $C_2H_4(CO)_2N.C_6H_4.OH$.

Es wird durch Schmelzen des *p*-Amidophenols mit der äquivalenten Menge von Bernsteinsäure dargestellt. Die bei 150° völlig geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch bei 170°. Die Substanz wird mit Thierkohle gereinigt und aus Essigsäure umkrystallisirt. Sie bildet glänzende, farblose bis aschgraue, bei 275—276° schmelzende Prismen; sie ist in Wasser und Aether unlöslich, löslich in Alkohol und Essigsäure.

p-Oxyphenylsuccinaminsäure, $HO.C_6H_4.NH.CO.C_2H_4.COOH$, wird aus der obigen Verbindung durch Erhitzen mit Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kalisalzes durch Salzsäure erhalten. Aus Wasser umkrystallisirt ist sie gewöhnlich stark braun gefärbt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure löslich, schmilzt bei 171 bis 172°. Die Alkalisalze und das Baryumsalz sind in Wasser leicht löslich. Blei- und Silbersalz werden von heissem Wasser aufgenommen und krystallisiren daraus, das eine in glänzenden Blättchen, das andere in Prismen. Das Kupfersalz ist in Wasser unlöslich.

p-Methoxyphenylsuccinimid, $C_2H_4.(CO)_2.N.C_6H_4.OCH_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 159.5 Th. salzsaures *p*-Amidophenmethol mit 118 Th. Bernsteinsäure auf 190°. Die erhaltene

---

[1]) Vorläufige Mittheilung in den Rndct. Acc. di Napoli **32** (1893) 89.

[2]) Gazz. chim. Italiana 16 (1886) 251.

Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Man erzielt auch eine nahezu theoretische Ausbeute, wenn man 165 Th. Methacetin mit 118 Th. Bernsteinsäure auf 240° erhitzt, bis keine Essigsäure mehr entweicht. Der Körper stellt farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 162—163° dar. Er ist in der Hitze in Alkohol und Essigsäure leicht löslich, fast unlöslich in Wasser und Aether.

Die *p*-Methoxyphenylsuccinaminsäure wird in analoger Weise wie das entsprechende Derivat des *p*-Amidophenols gewonnen. Aus heissem Wasser wird sie in farblosen oder schwach gelb gefärbten Krystallen vom Schmp. 156—157° erhalten. Löslich in Alkohol und Essigsäure.

p-Aethoxyphenylsuccinimid (Pyrantin),

$$C_9H_4.(CO)_2.N.C_6H_4.OC_2H_5.$$

Es wird analog der obigen Verbindung entweder aus *p*-Amidophenetolchlorhydrat und Bernsteinsäure oder aus Phenacetin und Bernsteinsäure dargestellt. In beiden Fällen werden die zu condensirenden Substanzen zusammengeschmolzen, bis die Entweichung der Salzsäure und des Wassers in einem Fall, der Essigsäure in dem anderen aufgehört hat. Die Schmelzen werden mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das Pyrantin stellt farblose, prismatische Nadeln dar. Sie schmelzen bei ca. 155°, sind in Aether unlöslich, bei 17° in 1317 Th. Wasser, bei 100° dagegen in 83.6 Th. Wasser löslich.

Die Reactionen des Pyrantins sind folgende:

1) Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet es sich in Bernsteinsäure und Phenetidin.

2) Dieselbe Spaltung kann man auch durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat erzielen.

3) Von conc. Salpetersäure wird es mit Gelbfärbung unter Bildung von Nitroderivaten aufgenommen.

4) Wenn man 0.05 g Pyrantin in 2—3 ccm Salzsäure in der Hitze auflöst und darauf mit Wasser verdünnt, so entsteht beim Zusatz eines Tropfens 3 procentiger Chromsäurelösung eine rubinrothe Färbung.

5) Schmilzt man die Substanz mit Aetzkali und fügt zu der wässrigen Lösung der Schmelze Calciumhypochlorit hinzu, so tritt eine Rothfärbung auf, welche mit der Zeit zunimmt.

6) Chlorwasser und Ammoniak färben eine wässrige Pyrantinlösung strohgelb; setzt man dann ein Chininsalz hinzu, so nimmt die Fluorescenz des letzteren merklich ab, und bei erneutem Zusatz der obigen Reagentien tritt eine sehr beständige blaugrüne Färbung auf.

Die *p*-Aethoxyphenylsuccinaminsäure, $C_2H_5O.C_6H_4.NH CO.C_2H_4.COOH$, wird wie die analogen Derivate erhalten. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 160—161°. Sie ist in Alkohol und Essigsäure löslich. Mit Chlorwasser färbt sie sich violet, mit Chlorwasser und Ammoniak gelb und verhindert bei Gegenwart von Chininsulfat die Reaction des Thallochinins.

Das Natriumsalz dieser Säure stellt das lösliche Pyrantin dar. Es bildet kleine weisse Krystalle, welche in Wasser spielend leicht löslich sind.

Die biologische Wirkung des *p*-Aethoxyphenylsuccinimids und des Natriumsalzes der entsprechenden Säure ist sehr eingehend untersucht worden sowohl in den Universitätskliniken von Prof. De Renzi in Neapel und von Prof. De Giovanni in Padua, wie auch in den pharmakologischen Laboratorien der Universität Pavia von Prof. Baldi und an der hiesigen Universität von Prof. Dr. Gioffredi und Dr. Carrescie.

Das Resultat dieser Untersuchungen kann man kurz so zusammenfassen. Das Pyrantin und namentlich das lösliche Pyridin ist ein gutes Antipyreticum und Analgeticum bei Fieberkranken. Es zeigt nicht die Nachteile der anderen Antipyretica. Man beobachtet nur einen leichten Schweiss während der Defervescenz. Verdauungsstörungen, Schauer bei Wiederkehren des Fiebers, Erschöpfung, erhebliche Veränderungen der Herz- und Lungenthätigkeit haben sich nicht ergeben. Die Dosen, welche zur Herabsetzung der Körpertemperatur dienen, sind 1—3 g pro Tag. Das lösliche Pyrantin kann auch zu hypodermischen Injectionen angewandt werden. Auch in grösseren Dosen sind die beiden Pyrantine ganz unschädlich. Für die Praxis ist von grosser Wichtigkeit das Fehlen irgend welcher Wirkung auf das Blut, das Herz oder die Athmung. Das mit conc. Lösungen der zwei Pyrantine gemischte Blut zeigt nicht das Absorptionsspectrum des Methämoglobins, im Gegensatz zum Phenacetin.

Aus den übereinstimmenden Resultaten der oben erwähnten Herren scheint hervorzugehen, dass das Pyrantin in beiden Formen ein wahres physiologisches Antidotum des Fieberprocesses ist, indem es die organische Oxydation durch eine directe Wirkung auf die Zellen und Gewebe vermindert.

Sowohl das Pyrantin als das lösliche Pyrantin werden von den Farbwerken Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. dargestellt und in den Handel gebracht.

Ausführliche Mittheilungen über diesen Gegenstand werden anderen Orts veröffentlicht.

Neapel. Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica.

15. Roland Scholl und Karl Landsteiner: Reduction der Pseudonitrole zu Ketoximen.

(Eingeg. am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Die Constitution der durch ihre physikalischen Eigenschaften interessanten Pseudonitrole ist auch heute, 20 Jahre nach Entdeckung der Körperklasse durch V. Meyer, noch nicht völlig aufgeklärt. Während nämlich ihrer Bildung aus secundären Nitroparaffinen und salpetriger Säure durch die ursprüngliche Nitronitrosoformel $>C<^{NO_2}_{NO}$ am einfachsten entsprochen wird, lässt sich ihre Darstellung aus Ketoximen und Stickstofftetroxyd ebenso gut durch eine Formel erklären, wonach sie als die Salpeterester der Ketoxime $>C:NO.NO_2$ aufzufassen wären.

In der Absicht, einer Lösung dieser Frage näher zu kommen, haben wir Reductionsversuche am Propylpseudonitrol angestellt, deren Ergebniss, an sich zwar bemerkenswerth, doch zur Entscheidung obiger Frage keine brauchbare Handhabe geliefert hat. Um die bei der Reduction vielleicht entstehenden Ketoxime als solche zu fassen, haben wir mit alkalischen Mitteln, nämlich freiem Hydroxylamin oder Ammonium- bezw. Kaliumsulfhydrat gearbeitet. Bei sämmtlichen Versuchen wurde aus Propylpseudonitrol Acetoxim in guter Ausbeute erhalten.

Bei oberflächlicher Betrachtung scheint dieser Uebergang eindeutig für die esterartige Constitution der Pseudonitrole zu sprechen:

$$>C:NO.NO_2 \rightarrow >C:NOH,$$

während als Reductionsproduct eines Nitronitrosokörpers eher ein Di- oder Monamin

$$>C<^{NO_2}_{NO} \rightarrow >C(NH_2)_2 \text{ oder } >C<^{NH_2}_{H}$$

hätte erwartet werden sollen. Nachdem es aber in letzter Zeit mehrfach gelungen ist, sowohl Nitro- als auch Nitrosokörper in substituirte Hydroxylamine überzuführen, stehen wir nicht an, auch den Uebergang des Propylpseudonitrols in Acetoxim in diesem Sinne zu deuten:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<^{NO_2}_{NO} \rightarrow \left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C(NHOH)_2\right] = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NOH + NH_2OH$$

durch die Annahme, dass der zunächst entstehende, aber nicht fassbare Zwischenkörper unter Verlust einer Molekel Hydroxylamin in Acetoxim übergeht, wie ja auch häufig an Stelle von Ammoniakderivaten mit entsprechender Constitution $>C(NH_2)_2$ einfachere, ammoniakärmere Körper $>C:NH$ erhalten werden.

Wir bestehen auf dieser Annahme um so lieber, als es uns scheinen will, dass die Gesammtheit der Thatsachen heute mehr für die Nitronitrosoformel der Pseudonitrole spreche, eine Ansicht, zu welcher vor

Kurzem auch Behrend und Tryller [1]) gelangt sind und die in der folgenden Abhandlung des Hrn. Born näher begründet werden soll.

Während wir die neue Reaction nur an einem Beispiele, dem Propylpseudonitrol durchgearbeitet haben, ist sie, wie aus der folgenden Arbeit ersichtlich, auch am Diäthylpropylpseudonitrol geprüft und durchführbar befunden worden, so dass man sie wohl allgemeiner Anwendung fähig erachten darf.

Durch die Ueberführbarkeit der Pseudonitrole in die Ketoxime ist von den secundären Nitrokörpern zu den Ketonen eine neue Brücke geschlagen, die Angesichts der neueren Methoden zur Darstellung secundärer Nitroparaffine [2]) vielleicht bisweilen mit Erfolg beschritten werden kann.

Experimentelles.

1. Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung auf Propylpseudonitrol.

3 g fein gepulverten Propylpseudonitrols, durch Erwärmen in 60 g gewöhnlichen Aethers gelöst, werden im Scheidetrichter mit 40ccm 2 Norm.-Natronlauge unterschichtet, die selbst bei theoretischem Verlaufe der Reaction hinreichen, um alles gebildete Acetoxim dem Aether zu entziehen, und nun von einer 10 procentigen wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin so lange zugegeben, bis beim Schütteln völlige Entfärbung der blauen Pseudonitrollösung eingetreten ist. Es werden 17 ccm (= 1.7 g NH_2OH . HCl) verbraucht.

Die obere ätherische Schicht hinterlässt nach dem Trocknen und Abtreiben des Lösungsmittels nur eine Spur krystallinischer Substanz (Acetoxim). Es wird die untere alkalische wässrige Lösung zunächst mit Kohlensäure, dann zum Aussalzen gebildeten Acetoxims mit calcinirter Soda gesättigt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, und der Aether, zur Vermeidung grösserer Verluste an dem sehr flüchtigen Acetoxim, am Glasperlenaufsatz auf dem Wasserbade abgetrieben. Der beim Abkühlen krystallinisch erstarrende, nach Acetoxim riechende flüchtige Rückstand wird, von noch anhaftendem Aether durch kurzes Liegen auf Thon befreit, in kleinem Präparatengläschen, das zwischen Watte einige Chlorcalcium-Stückchen enthält und so als Exsiccator dient, getrocknet. Er wiegt 0.5 g, zeigt den Schmelzp. 58—59° und giebt bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für Acetoxim, C_3H_7NO.

Procente: C 49.3, H 9.6.

Gef. » » 49.0, » 10.0.

---

[1]) Ann. d. Chem. 288, 212.

[2]) Bewad, diese Berichte 26, 129; Konowalow, diese Berichte 28, 1852.

2. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Propylpseudonitrol.

Durch Vorversuche wurde festgestellt: Die blaue Farbe einer ätherischen Lösung von Propylpseudonitrol wird durch Einleiten trocknen Schwefelwasserstoffs nicht verändert; nach Zusatz von wenig Wasser tritt bei weiterem Einleiten langsam unter Schwefelabscheidung Entfärbung ein, sofort bei Zusatz eines Tropfens Ammoniak oder Alkalilauge.

Die Reduction im Hauptversuche wird mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat von bekanntem Gehalte (wässrige 50 procentige Kalilauge mit Schwefelwasserstoff gesättigt) ausgeführt, das Propylpseudonitrol wurde wieder in Aether gelöst, dem schlechtesten aller gebräuchlichen organischen Lösungsmittel für Schwefel.

Zu einer Lösung von 3 g Propylpseudonitrol in 60 g Aether wurden im Scheidetrichter 20 ccm Wasser und nun von der genannten Kaliumsulfhydratlösung 4 ccm zugesetzt, wodurch beim Schütteln völlige Entfärbung bewirkt wurde. Die wässrige Schicht wird von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und 2 Mal ausgeäthert; diese Aetherauszüge werden mit der ätherischen Schicht vereinigt, und der mit Chlorcalcium getrocknete Aether bis auf wenige ccm am Glasperlenaufsatz abgetrieben. Nachdem von dem neuerdings ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und der Aether vollends verdampft ist, bleiben 1.3 g nahezu reines Acetoxim. Dieses wird zur Trennung von noch beigemengtem Schwefel in wenig Wasser aufgenommen, das wässrige Filtrat zur Aussalzung des Acetoxims mit geglühter Potasche gesättigt und erschöpfend (2 Mal) mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen und Abtreiben des letzteren bleibt 1.0 g chemisch reines Acetoxim mit dem bekannten charakteristischen Geruche zurück, eine Ausbeute, die in Anbetracht der grossen Flüchtigkeit des Körpers, wodurch sich beim Arbeiten mit kleinen Mengen die Verluste steigern, befriedigend ist.

Zur weiteren Identificirung mit Acetoxim wurde unter Umgehung der Analyse ein Theil der Substanz nach bekannter Methode in Propylpseudonitrol zurückverwandelt, ein anderer in das von H. Goldschmidt[1]) beschriebene Phenylcyanatanlagerungsproduct übergeführt.

a) 0.5 g Substanz ergaben in 10 g Aether gelöst mit 0.45 g Stickstofftetroxyd[2]) 0.23 g d. i. 28 pCt. der theoretischen Ausbeute an Propylpseudonitrol vom Schmp. 78°.

---

[1]) Diese Berichte 22, 3103.

[2]) In der Vorschrift (diese Berichte 21, 508) ist angegeben, dass man die Acetoxim und Stickstofftetroxyd enthaltende Aetherlösung bis nach Eintreten der intensiven Blaufärbung und Aufhören der Gasentwicklung stehen lassen solle. Diese Vorschrift ist einfacher so zu gestalten, dass man die ätherische Lösung 3 Stunden stehen lässt. Sie hat sich in dieser Form für alle später erfolgten Darstellungen von Pseudonitrolen bewährt.

b) 0.45 g Substanz gaben, in 4.5 g absoluten Aethers gelöst und mit 0.6 g Phenylisocyanat versetzt, nach dem Verdunsten des Aethers im trocknen Vacuum 0.8 g Carbanilidoacetoxim, $(CH_3)_2C:NO.CONHC_6H_5$, das durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, den von Goldschmidt angegebenen Schmp. 108° zeigte.

Zürich. Chem.-anal. Labor. des Eidg. Polytechnicums.

---

16. Georg Born: Zur Kenntniss der Pseudonitrole und Dialkyldinitromethane [1]).

(Eingegangen am 4. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Die im Jahre 1875 von V. Meyer [2]) aufgefundenen Pseudonitrole sind von ihrem Entdecker als Nitronitrosokörper mit der Gruppe $>C<^{NO}_{NO_2}$ betrachtet worden. Ihre leichte und ziemlich glatt verlaufende Bildung aus den secundären Nitrosokörpern der Fettreihe durch Einwirkung von salpetriger Säure, ihre Unbeständigkeit und durch Oxydation bewirkbare Umwandlung in dialkylirte Dinitromethane, $>C<^{NO_2}_{NO_2}$, waren wohl geeignet, die von dem Entdecker ihnen zugeschriebene Constitution als den einfachsten und besten Ausdruck der Thatsachen erscheinen zu lassen. Als dann im Jahre 1888 Roland Scholl [3]) durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime zu denselben Pseudonitrolen gelangt war, hat V. Meyer eine Auffassungsweise geltend gemacht, wonach sie als Salpetersäureester der Oxime $>C:N.O.NO_2$ zu betrachten waren [4]) und hat derselben »in Hinblick auf zahlreiche Erfahrungen, welche die Existenzfähigkeit von Verbindungen mit an Kohlenstoff gebundener Nitrosogruppe .NO überhaupt zweifelhaft machten«, den Vorzug gegeben. Von anderer Seite wurde eine ähnliche Formulirung $>C:N\diagdown^{O}_{ONO}$ in Vorschlag gebracht [5]). Danach waren nunmehr die durch Oxydation der Pseudonitrole entstehenden Dinitrokörper aufzufassen als Verbindungen mit der Gruppe $>C:N\diagdown^{O}_{ONO_2}$ [6]), was

[1]) Auszug aus meiner Inaugural-Dissertation: »Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime«, Zürich 1895.

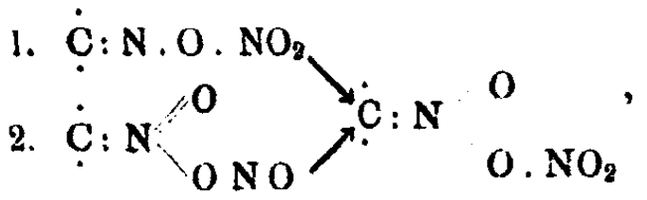
[2]) Ann. d. Chem. 175, 120; 180, 136.

[3]) Diese Berichte 21, 508. [4]) Diese Berichte 21, 1294.

[5]) Scholl, Inaugural-Dissertation, Basel 1890, 17.

[6]) Scholl, diese Berichte 23, 3493.

mit ihrer durch Reductionsmittel bewirkten Umwandlung in Oxime (Diphenyldinitromethan) bezw. in die entsprechenden Ketone (Dinitromethane der Fettreihe) in bester Uebereinstimmung stand. Während die beiden oximartigen Constitutionsformeln der Pseudonitrole die neue Formulirung der Oxydationsproducte in gleich leichter Weise gestatteten,



trug die zweite auch der Thatsache Rechnung, dass beim Behandeln des Propylpseudonitrols mit alkoholischem Natron kein Acetoxim (wie nach Formel I zu erwarten), sondern nur ölige Producte erhalten werden konnten. Wenn ich nun in Folgendem auf die alten V. Meyer'schen Formeln der Pseudonitrole und Dinitromethane zurückgekommen bin, so geschieht dies aus folgenden Gründen [1]):

1. Die bisher angezweifelte Constitution des von A. v. Baeyer entdeckten Nitrosobenzols ist durch die neuen, eleganten Darstellungsweisen dieses Körpers, seine Reindarstellung und dadurch ermöglichte genaue Untersuchung durch E. Bamberger [2]) völlig einwandfrei als die eines wahren Nitrosokörpers von der Formel $C_6H_5 . NO$ nachgewiesen.

2. Das Nitrosobenzol einerseits und die Pseudonitrole andererseits zeigen chemisch und namentlich physikalisch ein analoges Verhalten. Beide sind ausserordentlich reactionsfähig, beide sind in festem Zustande völlig farblos, geschmolzen oder in Lösung dagegen intensiv gefärbt, das Nitrosobenzol smaragdgrün, die Pseudonitrole blau, und beide haben einen scharfen, die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch.

3. Die Reducirbarkeit der Pseudonitrole durch freies Hydroxylamin oder Ammonium- bezw. Kaliumsulfhydrat und der Dinitromethanderivate durch Zinkstaub und Eisessig oder Zinn und Salzsäure zu den entsprechenden Ketoximen bezw. deren Spaltproducten, konnte bisher als Hauptstütze der oximartigen Constitutionsformeln dieser Körper betrachtet werden.

Durch die vor drei Jahren von E. Hoffmann und V. Meyer ausgeführte Reduction der Nitroparaffine zu alkylirten Hydroxylaminen [3]) und die von E. Bamberger [4]) und A. Wohl [5]) aufgefundene,

---

[1]) Vergl. auch Behrend und Tryller, Ann. d. Chem. 183, 212 ff.

[2]) Diese Berichte 26, 472, 482; 27, 1182, 1273, 1348.

[3]) Diese Berichte 24, 3528.

[4]) Diese Berichte 27, 1348; vergl. auch Willgerodt, diese Berichte 25, 992.

[5]) Diese Berichte 27, 1432.

leicht erfolgende Umwandlung des Nitrobenzols in Phenylhydroxylamin, welches von Bamberger auch aus Nitrosobenzol erhalten wurde [1]), ist auch die Frage nach dem inneren Verlauf oben genannter Reactionen in ein neues Stadium getreten. Im Lichte dieser Thatsachen lässt sich der Uebergang der Pseudonitrole und Dinitromethane in Ketoxime viel einfacher mit Hülfe der alten Formeln folgendermaassen erklären:

$$(CH_3)_2C<\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} \longrightarrow [(CH_3)_2C(NH.OH)_2] \longrightarrow NH_2OH + (CH_3)_2C:NOH$$

$$(C_6H_5)_2C(NO_2)_2 \longrightarrow [(C_6H_5)_2C(NH.OH)_2] \longrightarrow NH_2OH + (C_6H_5)_2C:NOH.$$

Alle diese Punkte scheinen mir geeignet, der Auffassung der Pseudonitrole im Sinne der alten V. Meyer'schen Formeln als wahrer Nitronitrosokörper und ihrer Oxydationsproducte als wahrer Dinitromethanderivate entschieden das Uebergewicht zu verleihen, namentlich wenn man bedenkt, dass die Bildung der Pseudonitrole auch aus den Oximen durch Stickstofftetroxyd der Formulirung nicht die geringsten Schwierigkeiten bietet.

Von den Pseudonitrolen waren bisher nur drei Glieder bekannt, nämlich die der Propan-, Butan- und eins der Pentanreihe. Es schien daher der Mühe werth, dieselben um einige Repräsentanten zu vermehren und zugleich bei der durch die Darstellung der höher molekularen Nitroparaffine begrenzten Anwendbarkeit der V. Meyer'schen Synthese die von R. Scholl aufgefundene Bereitungsweise durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime auf die Grenzen ihrer Brauchbarkeit zu prüfen.

Es wurden folgende Ketoxime auf diese Reaction hin untersucht: Methylpropylketoxim, Methylisopropylketoxim, Dipropylketoxim, Diisopropylketoxim, Methyl-α-äthylpropylketoxim, Methylhexylketoxim und Pinakolinoxim. Bei allen konnte die Entstehung der entsprechenden Pseudonitrole — und zwar mit einer einzigen Ausnahme durch Isolirung derselben — nachgewiesen werden, beim Pinakolinoxim freilich nur durch eine schwach blaue Farbe der erhaltenen Aetherlösung, während als Hauptproduct in diesem Falle das früher [2]) beschriebene Pinakolinnitrimin, $CH_3.C(:N.NO_2).C(CH_3)_3$, entstand. Als Nebenproducte entstanden in allen Fällen Ammoniumnitrat in Spuren, rückgebildetes Keton und, ausgenommen wieder beim Pinakolinoxim, ein Gemisch von Oelen, welches nur beim symmetrischen Diäthylpropylpseudonitrol etwas eingehender untersucht wurde und welches wahrscheinlich ein Gemenge des entsprechenden Nitrimins und Dinitro-

---

[1]) Diese Berichte 27, 1348; vergl. auch Willgerodt, diese Berichte 25, 992.

[2]) Scholl und Born, diese Berichte 28, 1361.

methanderivates darstellte. Die Bildung geringer Mengen von Ammoniumnitrat bei einer solchen, keineswegs glatt verlaufenden Reaction ist keine auffallende Erscheinung. Dasselbe gilt für die Rückbildung der Ketone aus den Oximen. Da die Spaltung der Ketoxime in Keton und Hydroxylamin bei den niederen Gliedern rascher und leichter vor sich geht, als bei den höheren, so wird umgekehrt die Ausbeute an Pseudonitrol mit steigendem Molekulargewicht wachsen, was auch thatsächlich der Fall ist.

Die Trennung der Pseudonitrole von dem Ammoniumnitrat erfolgt leicht durch Filtration oder Behandeln mit Wasser; von den Ketonen, wenigstens bei den niederen Gliedern, durch concentrirte Natriumbisulfitlösung, während wegen ihrer Zersetzlichkeit eine Trennung von den erwähnten indifferenten Oelen auf künstlichem Wege bis jetzt nicht erreichbar war. Darin ist wohl mit die Ursache zu suchen, warum mit Ausnahme des symmetrischen Diäthylpropylpseudonitrols sämmtliche neu dargestellte Pseudonitrole bei gewöhnlicher Temperatur nur in flüssiger Form als tiefblaue Oele erhalten werden konnten, ein Befund, welcher mit dem in der Reihe der Nitrolsäuren gemachten übereinstimmt, insofern auch hier mit steigendem Molekulargewicht der flüssige Aggregatzustand an Stelle des festen tritt.

Die Oxydation der neuen Pseudonitrole zu den entsprechenden dialkylirten Dinitromethanen wurde in allen Fällen durch Chromsäure in Eisessig bewirkt. Die so erhaltenen Producte schliessen sich in jeder Hinsicht an die bereits bekannten Glieder an. Es sind bei gewöhnlicher Temperatur ölige Flüssigkeiten von angenehmem, campherartigem Geruch, welche mit Ausnahme der höher molekularen Glieder bei gewöhnlichem Druck völlig unzersetzt destilliren.

Experimenteller Theil.

1. Amylpseudonitrole und zugehörige Dinitromethane.

Nachdem einige Vorversuche von Neuem gezeigt hatten, dass die Einwirkung der theoretischen Menge Stickstofftetroxyd auf die Ketoxime die grösste Ausbeute an Pseudonitrolen liefert, wurden sämmtliche Pseudonitrole auf diesem Wege und zugleich unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und unter Lichtabschluss dargestellt.

Zur Bereitung des bisher noch unbekannten

Diäthyldinitromethans, $C_2H_5 . C : (NO_2)_2 . C_2H_5$,

wurden 0.75 g symmetrischen Amylpseudonitrols in 6.0 g Eisessig gelöst und allmählich etwa im Laufe einer Stunde unter schwachem Erwärmen auf höchstens 30—40° 1.40 g Chromsäure eingetragen. Die erhaltene grüne Eisessiglösung giesst man in viel Wasser und versetzt unter Kühlung mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction. Alsdann wird zweimal ausgeäthert, der mit Chlorcalcium

getrocknete Aether abgedunstet, und der zurückbleibende ölige Körper fractionirt. Das so in einer Ausbeute von 0.3 g erhaltene Oel ist das gesuchte Diäthyldinitromethan.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2O_4$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.73, 17.55.

Es siedet nahezu unzersetzt bei 207—208° bei 723 mm Druck, bildet eine fast farblose, durch Spuren von Verunreinigung schwach grünliche Flüssigkeit von angenehmem, campherartigen Geruch, welche in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrt.

Aethylpropylpseudonitrol, $CH_3 . C<^{NO}_{NO_2} . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

Methylnormalpropylketoxim zeigt den in der Literatur nicht angegebenen Siedepunkt 165° bei 725 mm Druck.

Zur Darstellung des entsprechenden Pseudonitrols wurde 1 g Oxim in 20 g Aether gelöst und die theoretische Menge, d. i. 0.68 g, Stickstofftetroxyd hinzugefügt. Man lässt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und unter Lichtabschluss zwei Stunden stehen, während welcher Zeit unter schwacher Gasentwicklung eine allmählich sich vertiefende Blaufärbung der Lösung wahrzunehmen ist. Nachdem zweimal mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und hierauf mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde der Aether im Vacuum abgedunstet. Es blieb in einer Ausbeute von 63 pCt. des angewandten Oxims ein tief blau gefärbtes Oel zurück, welches den charakteristischen, stechenden Pseudonitrolgeruch besass. Dasselbe ist auch bei starker Abkühlung nicht zum Erstarren zu bringen und beginnt sich bereits bei dreistündigem Stehen, namentlich im Sonnenlicht, unter langsamer Gasentwicklung und Grünfärbung zu zersetzen; beim Erwärmen beginnt diese Zersetzung unter starker Entwicklung von braunen Stickstoffoxyden sofort bei 59°. Wird die ätherische Lösung zur Entfernung etwa beigemengten Ketons mit einer concentrirten Natriumbisulfitlösung gewaschen, so ist die Zersetzung des Oeles (Grünfärbung unter Gasentwicklung) erst nach einigen Tagen zu bemerken.

Um den Körper zu analysiren ist es nöthig, ihn trotz seiner Zersetzlichkeit zur vollständigen Entfernung des beigemengten Aethers längere Zeit im Vacuum stehen zu lassen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2O_3$.

Procente: N 19.18.

Gef.	»	I. »	17.40 bei	½	stündigem Stehen des Oeles unter dem Vacuum.
»	»	II. »	17.41 »	½	
»	»	III. »	18.10 »	1¼	
»	»	IV. »	18.99 »	3	

Die von verschiedenen Darstellungen gesammelten Natronauszüge der direct erhaltenen ätherischen Pseudonitrollösungen wurden unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, ausgeäthert und die Aetherlösung getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb in sehr geringer Menge ein in kleinen Nadeln krystallisirender weisser Körper zurück. Derselbe zeigte den Schmp. 299—300°, konnte aber wegen Substanzmangels nicht weiter untersucht werden.

Zur Darstellung des

Methylnormalpropyldinitromethans,

$$CH_3 . C(NO_2)_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$$

wurden 4.4 g Aethylpropylpseudonitrol in 35.0 g Eisessig mit 8.0 g Chromsäure oxydirt und wie das Diäthyldinitromethan weiter behandelt. Das hierbei erhaltene Oel, der gebrochenen Destillation unterworfen, lieferte 0.61 g einer Reinfraction von 207,5—209.5° bei 723 mm Druck, fast farblos, mit einem Stich ins Grünliche, von angenehmem, campherartigen Geruch, die in einer Mischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrte.

Analyse: Berechnet für $C_5H_{10}N_2O_4$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.49.

Ein Versuch, das Pseudonitrol direct durch Erwärmen, d. h. durch Selbstoxydation[1]) in den Dinitrokörper überzuführen, führte zu keinem brauchbaren Resultat.

Asymmetrisches Dimethylpropylpseudonitrol,

$$CH_3 . C{<}^{NO}_{NO_2} . CH(CH_3)_2$$

zeigt, ebenso wie der entsprechende Dinitrokörper, ziemlich das gleiche Verhalten wie die Normalpropylderivate. Das asym. Dimethylpropylpseudonitrol wurde durch Einwirkung von 0.33 g Stickstofftetroxyd auf 0.5 g Methylisopropylketoxim in 10.0 g Aether nach dem Waschen mit Natronlauge und Natriumbisulfitlösung in einer Ausbeute von 0.18 g als blaues Oel erhalten, das sich bei gewöhnlicher Temperatur nach mehrtägigem Stehen, beim Erwärmen auf 60° sofort unter Gasentwicklung zersetzt. In der blauen Aetherlösung hatten sich geringe Mengen festen Ammoniumnitrates abgeschieden.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2O_3$.

Procente: N 19.18.

Gef. » » 19.01.

---

[1]) Vergl. V. Meyer's Ann. d. Chem. 180, 140.

Zur Darstellung des

Methylisopropyldinitromethans, $CH_3 . C(NO_2)_2 . CH(CH_3)_2$

wurden 1.7 g asym. Dimethylpropylpseudonitrol in 13.5 g Eisessig mit 3.82 g Chromsäure oxydirt und 0.6 g einer schwach grünlichen Flüssigkeit vom Sdp. 205—207° bei 724 mm Druck und angenehmem, campherartigen Geruch erhalten, welche in einer Mischung von Schnee und Kochsalz erstarrt, sich aber beim Herausnehmen sofort wieder verflüssigt.

Analyse: Berechnet für $C_5H_{10}N_2O_4$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.38.

2. Heptylpseudonitrole und zugehörige Dinitromethane.

Symmetrisches Diäthylpropylpseudonitrol,

$$C_2H_5 . CH_2 . C{<}^{NO}_{NO_2} . CH_2 . C_2H_5,$$

wurde aus 15 g Dinormalpropylketoxim in 250 g Aether und 8.02 g Stickstofftetroxyd erhalten. Beim Verdunsten der vom gebildeten Ammonnitrat abfiltrirten und mit Natronlauge gewaschenen ätherischen Lösung im Vacuum scheidet sich das Pseudonitrol in sehr schönen weissen, gut ausgebildeten Rhomboëdern bis zu 6 mm grösstem Durchmesser ab; dieselben werden, nachdem der Aether völlig verschwunden, von dem noch beigemengten blauen Oel (mehrere Gramm) abfiltrirt, mit Aether, in dem sie schwer löslich, gewaschen und auf Thon getrocknet. Die so in einer Ausbeute von 7.2 g erhaltenen Krystalle schmelzen unter Blaufärbung und starker Gasentwicklung bei 72—73°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_3$.

Procente: N 16.08.

Gef. » » 16.09.

Das den Krystallen beigemengte und von ihnen durch Filtriren getrennte blaue Oel, dessen Farbe nur durch eine Verunreinigung an gelöstem Pseudonitrol bedingt war, wurde zur Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben, mit Natronlauge gewaschen und nun nahezu farblos der gebrochenen Destillation unterworfen; nach mehrmaligem Fractioniren siedet die Hauptmenge zwischen 139—144°, doch zeigte es sich, dass auch noch andere, höher siedende Verbindungen zugegen waren, welche zum Theil unter Zersetzung (schwaches Auftreten rother Dämpfe) übergingen.

Die zwischen 139—144° übergehende Flüssigkeit wurde durch Geruch, Siedepunkt und Analyse als Dinormalpropylketon (Sdp. nach Kurz 144°, nach Schtscherbakow 141—142.5°, siehe Beilstein III. Aufl., I. 1000) erkannt[1]).

[1]) Vergl. Manasse, diese Berichte 21, 2176.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O$.

Procente: C 73.68, H 12.28.

Gef. » » 73.24, » 12.07.

Da ich vermuthete, dass die höher siedenden Bestandtheile aus dem Nitrimin[1]) oder der Dinitroverbindung bestehen möchten, wiederholte ich den ganzen Versuch mit einer auf die vorausgesetzte Bildung des Nitriminkörpers berechneten Menge Stickstofftetroxyd. 12 g Oxim in 150 g Aether wurden mit 4.45 g Stickstofftetroxyd versetzt und genau wie oben weiter behandelt. Die Ausbeute an festem Pseudonitrol ist unter diesen Bedingungen erheblich geringer. Das davon getrennte Oel gab nach dem Uebertreiben mit Wasserdämpfen und zweimaligem Fractioniren im Vacuum folgende Fractionen.

Fraction	1	2	3
Siedepunkt der Substanz . . .	41—102°	102—106°	106—108°
Ungefähre Menge	0.25 g	0.6 g	0.3 g
Temperatur des Bades. . . .	104—131°	131—138°	138—144°
Druck	14 mm	14 mm	14 mm

Die von der mittleren Fraction gemachten Analysen ergaben einen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, welcher einem Gemische des Nitrimins und Dinormalpropyldinitromethans entspräche.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_2$: Procente: C 53.16, H 8.86, N 17.72

» » $C_7H_{14}N_2O_4$: » » 44.21, » 7.36, » 14.73

Gef. » » 49.59, » 8.40, » 16.68

Eine Trennung beider Körper dürfte aber bei so geringen Mengen wegen der wahrscheinlich nahe bei einander liegenden Siedepunkte auf diesem Wege ausgeschlossen sein.

Zur Umwandlung des symmetrischen Diäthylpropylpseudonitrols in

Dipropyldinitromethan, $C_3H_7 . C(NO_2)_2 . C_3H_7$

wurden 7.4 g Pseudonitrol in 60 g Eisessig gelöst und unter schwachem Erwärmen bis etwa 40° nach und nach so lange Chromsäure eingetragen, bis in einer herausgenommenen Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Chloroform keine blaue Farbe mehr sichtbar ist, was nach Zusatz von 4 g (3.3 g entspricht der Theorie) erfolgt.

Das bei weiterer Behandlung erhaltene Rohöl gab nach 2maligem Fractioniren im Vacuum folgende Fractionen.

Siedepunkt der Substanz . .	107—112°	112—115°
Ungefähre Menge	0.45 g	0.2 g
Temperatur des Bades . . .	158—162°	162—170°
Druck	14 mm	14 mm

[1]) Diese Berichte 28, 1361.

Bei einer Stickstoffbestimmung der ersten Fraction erhielt ich folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_4$.

Procente: N 14.73.
Gef. » » 14.57.

Das völlig farblose Oel ist somit Dinormalpropyldinitromethan; es zeigt einen angenehmen, schwach campherartigen Geruch und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 220—221°.

Die von 43—59° bei 5 mm siedenden Antheile vom erstmaligen Durchfractioniren des Rohöles im Vacuum zeigen, bei gewöhnlichem Druck (720 mm) destillirt, der Hauptmenge nach den Siedepunkt 141—144°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O$.

Procente: C 73.68, H 12.28.
Gef. » » 73.32, » 11.97.

Dieses bei der Oxydation des sym. Diäthylpropylpseudonitrols zu Dipropyldinitromethan als Nebenproduct auftretende Oel ist sonach rückgebildetes Butyron, ein Befund, welcher der von V. Meyer[1]) beobachteten Thatsache, dass bei der Oxydation von Propylpseudonitrol sowohl durch Chromsäure als auch durch Selbstzersetzung beim Erhitzen stets erhebliche Mengen Aceton entstehen, an die Seite zu stellen ist.

Reduction des symm. Diäthylpropylpseudonitrols zu Butyronoxim.

Wie aus der vorhergehenden Mittheilung ersichtlich, haben R. Scholl und K. Landsteiner gefunden, dass Propylpseudonitrol in Aether durch Behandeln mit freiem Hydroxylamin oder Alkalisulfhydraten bei gewöhnlicher Temperatur leicht und glatt zu Acetoxim reducirt wird. Ein von mir mit dem Dipropyldinitromethan und freiem Hydroxylamin angestellter Versuch ergab ein negatives Resultat; das Dipropyldinitromethan blieb völlig unverändert, wogegen das symmetrische Diäthylpropylpseudonitrol mit freiem Hydroxylamin bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Oxim übergeht. Zur Ausführung dieser Operation wurden 1.5 g (1 Mol.) des Pseudonitrols in Aether gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol. Kaliumhydroxyd unter Zusatz von etwas Alkohol solange im Scheidetrichter geschüttelt, bis vollkommene Entfärbung eintrat. Nachdem die ätherische Schicht abgehoben und getrocknet, wurden Aether und Alkohol verdunstet und das zurückbleibende Oel durch gebrochene Destillation gereinigt. Es ging so-

[1]) Ann. d. Chem. 180, 149.

fort nahezu vollständig zwischen 190—193° über und ergab bei der Stickstoffbestimmung folgenden auf Butyronoxim stimmenden Werth:

Analyse: Ber. für $C_7H_{15}NO$.

Procente: N 10.85.
Gef. » » 11.35.



Symmetrisches Tetramethylpropylpseudonitrol.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix}.$$

Darstellung entsprechend dem Normalkörper aus 1.5 g Diisopropylketoxim in 25 g Aether mit 0.76 g Stickstofftetroxyd. Es gelang mir indessen trotz wiederholt abgeänderter Versuche nicht, das Pseudonitrol in fester Form wie die entsprechende Normalverbindung zu erhalten; dasselbe blieb stets als scharfriechendes, blaues Oel zurück, welches beim Erwärmen bereits bei 54° anfing sich unter Gasentwicklung und Entfärbung zu zersetzen. Die Stickstoffbestimmung dieses Oeles ergab zwar ein brauchbares Resultat:

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_3$.

Procente: N 16.08.
Gef. » » 16.09,

doch dürfte dasselbe nach den bei dem Normalkörper gemachten Erfahrungen vielleicht theilweise durch Compensation der Stickstoffgehalte beigemengter Verunreinigungen mit bedingt worden sein.

Zur Darstellung des

Diisopropyldinitromethans, $(CH_3)_2CH \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$,

wurden 4.2 g des eben beschriebenen Pseudonitrols in Eisessig mit 2.1—2.2 g Chromsäure wie beim Normalkörper oxydirt. Das erhaltene farblose Oel wurde auch hier wieder durch gebrochene Destillation im Vacuum gereinigt.

Fraction	1	2	3	4
Sdp. der Substanz	35—47°	47—53°	53—107°	107—140°
Ungefähre Menge	0.4 g	0.3 g	0.2 g	0.6 g
Temp. des Bades	72—102°	102—116°	116—132°	132—146°
Druck	15 mm	15 mm	15 mm	15 mm

Fraction 1 und 2 bestehen wohl hauptsächlich aus Isobutyron. Von Fraction 4 ging die Hauptmenge zwischen 107—109° über. Eine Stickstoffbestimmung dieses Antheils ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_4$.

Procente: N 14.73.
Gef. » » 15.36.

Bei gewöhnlichem Druck (717 mm) lässt sich das schwach nach Campher riechende Diisopropyldinitromethan nicht ganz ohne Zersetzung übertreiben. Ein längeres Verharren des Quecksilberfadens

ist nur zwischen 203—207° zu bemerken. Der bei dieser Temperatur übergehende Antheil wurde für sich allein aufgefangen und eine Analyse desselben ergab 14.41 pCt. N.

Asymmetrisches Diäthylpropylpseudonitrol,

$$(C_2H_5)_2CH > C < \begin{matrix} CH_3 \\ NO \\ NO_2 \end{matrix}$$

Das zu seiner Darstellung dienende bisher unbekannte

Methyl-α-äthylpropylketoxim, $CH_3 . C(NOH) . CH(C_2H_5)_2$,

wurde aus dem entsprechenden Keton (5.4 g) durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler mit (4 g) salzsaurem Hydroxylamin und (4.2 g) Natriumhydroxyd, beide im Ueberschuss und in wenig Wasser gelöst, unter Zusatz von Alkohol bis zur homogenen Lösung erhalten. Zur Reinigung des Oxims wird nach dem Abtreiben des Alkohols auf dem Wasserbade mit Kohlensäure gesättigt und ausgeäthert. Das farblose, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige und stark riechende Oxim siedet unzersetzt bei 186—188.5° (uncorr.) bei 712 mm Druck.

Analyse: Ber. für $C_7H_{15}NO$.

Procente:	N	10.85.
Gef.	»	» 11.31.

Die Reindarstellung des zugehörigen asymmetrischen Diäthylpropylpseudonitrols ist auch bei mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gelungen. Das erhaltene Oel zeigte stets, wie schon die rohe ätherische Lösung, eine intensiv grüne Farbe. Der Versuch, das Ende der Reaction des Stickstofftetroxyds auf das Oxim daran zu erkennen, dass in einer der Lösung entnommenen Probe durch Einleiten von Salzsäuregas kein salzsaures Oxim mehr ausfällt, ist missglückt, weil eben manche Oximchlorhydrate in chlorwasserstoffhaltigem Aether löslich sind und ausserdem die Pseudonitrole hierbei zersetzt werden. Das bei allen Versuchen erhaltene grüne Oel stellt kein reines Pseudonitrol dar, es zeigt aber den diesem eigenthümlichen scharfen Geruch und beginnt sich bei 67° zu zersetzen. Eine Analyse der durch vierstündiges Stehen im Vacuum vollkommen von Aether befreiten Substanz ergab 14.75 pCt. Stickstoff, welche Zahl dem Stickstoffgehalte des entsprechenden Dinitrokörpers (14.73 pCt.) viel näher kommt, als dem des Pseudonitrols (16.08 pCt.). Es lag also offenbar ein Gemenge vor.

Zur Darstellung des

Methyl-α-äthylpropyldinitromethans, $CH_3 . C(NO_2)_2 . CH(C_2H_5)_2$,

wurden 1.3 g des eben beschriebenen rothen Pseudonitrols in 10 g Eisessig mit 2.75 g Chromsäure in bekannter Weise oxydirt. Das erhaltene, hellgelb gefärbte Oel begann unter gewöhnlichem Druck bei 80° zu sieden. Bei 120—130° trat Dunkelfärbung der Flüssigkeit

und Entweichen rother Dämpfe, also deutlich sichtbare Zersetzung ein. Die Temperatur stieg dann schnell auf 211° und von da langsam bis 219°.

Im Kölbchen blieb ein brauner, fester Rückstand. Der bei 211 bis 219° bei 722 mm übergehende Antheil konnte wegen der geringen Ausbeute (0.3 g) nicht nochmals fractionirt werden, indessen lieferte eine Stickstoffbestimmung dieses gelblichen, stark nach Campher riechenden Oeles den Beweis, dass dasselbe zum grössten Theil aus dem erwarteten Dinitrokörper bestand.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_4$.

Procente: N 14.73.

Gef. » » 14.37.

Normales Amylpseudonitrol, $CH_3.C<\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix}.CH_2.C_5H_{11}$,

ist bereits von R. Scholl[1]) dargestellt, aber nur in unreinem Zustande als blaues, nach Rochefortkäse riechendes Oel erhalten und nicht analysirt worden. Bei seiner Neudarstellung aus 0.7 g Methylhexylketoxim in 15.0 g Aether und 0.35 g Stickstofftetroxyd wurde es von mir neben wenig Ammonnitrat als blaues Oel von dem erwähnten eigenthümlichen Geruch und grosser Zersetzlichkeit (bei gewöhnlicher Temperatur schon nach einigen Stunden, beim Erwärmen sofort bei 53—55°) erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 14.89.

Gef. » » 12.40.

Auch bei Anwendung eines starken Ueberschusses von Stickstofftetroxyd (0.6 g auf 0.8 g Oxim) wurde bei sonst gleicher Behandlung ein dem ersten Resultate sehr nahe stehender Gehalt an Stickstoff gefunden, nämlich 12.32 pCt. Wahrscheinlich sind diese zu niedrigen Resultate auf Verunreinigungen durch unverändertes Oxim und rückgebildetes Keton, welche in Natron- und Bisulfitlauge sehr schwer löslich sind, oder auch durch den entsprechenden Dinitrokörper zurückzuführen.

Die physikalischen Eigenschaften des blauen Oeles stimmen mit denen der bekannten Pseudonitrole so völlig überein, dass trotz des um 2½ pCt. zu tief gefundenen Stickstoffgehaltes an der Identität seiner Hauptmenge mit normalem Amylpropylpseudonitrol nicht gezweifelt werden kann. Es erstarrt in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz, auch schon durch Aufträufeln einiger Tropfen Aether auf ein es enthaltendes Schmelzröhrchen zu einer gelatinösen Masse, welche bei Zimmertemperatur sofort wieder schmilzt.

[1]) Diese Berichte 21, 509.

Zur Darstellung des zugehörigen

Methylhexyldinitromethans, $CH_3 . C(NO_2)_2 . CH_2 . C_5H_{11}$,

wurden 3 g des rohen Pseudonitrols in Eisessig mit Chromsäure nach bekannter Methode oxydirt. Das erhaltene gelbbraune Oel wurde der fractionirten Destillation bei gewöhnlichem Drucke unterworfen. Dabei trat teilweise Zersetzung der Substanz und Entwicklung rother Dämpfe (etwa bei 180°) ein. Ein kurzes Stillstehen des Thermometerfadens war nur bei 174° und 220° zu bemerken. Die bei diesen Temperaturen gesondert aufgefangenen Antheile hatten vollkommen verschiedene Eigenschaften. Das bei 174° übergehende gelbliche Oel zeigte einen intensiven, stark an den des Methylhexylketons erinnernden Geruch nach Rautenöl. Dass es mit diesem in der That der Hauptmenge nach identisch ist, dafür spricht sowohl sein dem des reinen Ketons (Siedep. 171°) sehr nahe liegender Siedepunkt 174°, als auch, dass es bei einer Stickstoffbestimmung nur 2.39 pCt. Stickstoff lieferte. Der mehr bräunliche, bei 220° übergehende Antheil ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2O_4$.

Procente: N 13.72.

Gef. » » 13.33.

Es lag also offenbar das unter gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung siedende Methylhexyldinitromethan vor.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des Eidgen. Polytechnicums.

---

17. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung des Nitrosobenzols auf Amidoverbindungen.

[IV. Mittheilung über Hydroxylamine und Nitrosokörper.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Eine unlängst erschienene Publication[1]) von Ch. Mills, in welcher der oben bezeichnete Gegenstand behandelt wird, veranlasst mich zu der Mittheilung, dass das Nitrosobenzol in verschiedenen Richtungen, unter anderem auch in Bezug auf sein Verhalten gegen organische Basen, im hiesigen Laboratorium untersucht worden ist. Es rwies sich als ein häufig — wenn auch durchaus nicht immer — anwendbares Mittel zur Darstellung von Azokörpern, welche auf anderem Wege garnicht oder nur schwierig zugänglich sind. Gemäss der Gleichung

$$C_6H_5 . NO + H_2N . R = C_6H_5 . N{:}N . R + H_2O$$

[1]) Diese Berichte 28, Ref. 982 und Journ. chem. Soc. 1895, I, 925.

sind bisher folgende asymmetrische Azoverbindungen hergestellt worden:

1) *p*-Chlorazobenzol, hell orangegelbe Tafeln, Schmp. 87.5°
2) *p*-Bromazobenzol, » » » » 89°
3) *m*-Chlorazobenzol, » » Nadeln, » 67.5°
4) *m*-Bromazobenzol, » » » » 69°
5) *p*-Diphenylazobenzol[1]), $C_6H_4(N_2C_6H_5)_2$, hell orangerothe, bronceglänzende Blättchen, Schmp. 167—168°
6) Di-*p*-diphenylazodiphenyl, $C_6H_5N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.C_6H_5$, aus Petroläther, dunkelgelbe, bronceglänzende Blättchen, Schmp. 226°

Hr. Büsdorf, welcher auch die zwei letztaufgeführten Verbindungen dargestellt hat, hat ausserdem die Einwirkung des Nitrosobenzols auf Mesidin, *ps*-Cumidin, Tolidin, Dianisidin, *o*-*p*-Dibromanilin etc. studirt und wird in seiner Dissertation im Zusammenhang mit anderem darüber berichten.

Häufig erweist sich Nitrosobenzol gegenüber organischen Basen als Oxydationsmttel, indem es zu Phenylhydroxylamin, Azobenzol, Azoxybenzol etc. reducirt wird.

Das Studium der Einwirkung aliphatischer Basen auf Nitrosobenzol — zwar längst in Angriff genommen — ist noch nicht hinreichend vorgeschritten, um hier Erwähnung zu finden.

Wohl aber ist einiger Versuche über die Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydrazin zu gedenken, denn diese Reaction ist ausser von Hrn. Mills auch von anderer Seite[2]) untersucht worden, obwohl eine längst erschienene Publication[3]) ersehen lässt, dass ich das Nitrosobenzol auch in dieser Richtung kennen zu lernen im Begriff bin.

Mills erhielt aus den genannten Substanzen Azobenzol, Walther Anilin, wir — Hr. Büsdorf und ich — neben Phenylhydroxylamin eine in seideglänzenden, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 126 bis 127°[4]) krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{12}H_{11}N_3O$, welche durch ihr gesammtes Verhalten als

Diazooxyamidobenzol, $C_6H_5.N_2.NOH.C_6H_5$

charakterisirt ist. Säuren zerlegen sie in Diazobenzolsalz und Phenylhydroxylamin (resp. deren Zersetzungsproducte). Umgekehrt lässt

[1]) Wurde auch von Mills mittels Nitroso- und Amidoazobenzol hergestellt. Nietzki und Diesterweg erhielten früher eine gleich zusammengesetzte Verbindung auf anderem Wege, fanden aber den Schmp. bei 98° (diese Berichte 21, 2145).

[2]) Walther, Journ. f. prakt. Chem. 52, 144.

[3]) Diese Berichte 26, 484.

[4]) Bei langsamem Erhitzen etwas niedriger.

sich (nach gemeinsam mit Hrn. Blaskopf ausgeführten Versuchen) die nämliche Substanz mit Leichtigkeit aus Diazobenzol und Phenylhydroxylamin aufbauen. Derartige, mit mehr oder minder sauren Eigenschaften ausgestattete Diazooxyamidokörper — der oben genannte löst sich mit tiefgelber Farbe in wässrigen Alkalien auf — sind im hiesigen Laboratorium bereits in grösserer Zahl hergestellt und untersucht worden. Wie zu erwarten, erwiesen sich Verbindungen der Formeln

$$R.N_2.NOH.R' \quad \text{und} \quad R'.N_2.NOH.R$$

als isomer, nicht als identisch. Die Unterschiede zeigen sich nicht nur im physikalischen, sondern auch im chemischen Verhalten — insbesondere in der Art des Zerfalles, welchen Mineralsäuren bewirken. Alle bisher dargestellten zeichnen sich durch Krystallisationsvermögen aus.

Ich habe mich überzeugt, dass auch die Bereitung fett-aromatischer Diazooxyamidoverbindungen keinen Schwierigkeiten begegnet; unter Anwendung des β-Benzylhydroxylamins z. B. erhält man das in farblosen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 105° krystallisirende Diazobenzoloxyamidobenzyl, $C_6H_5.N_2.NOH.CH_2C_6H_5$, mittels β-Methylhydroxylamin und *p*-Nitrodiazobenzol das *p*-Nitrodiazobenzoloxyamidomethan (seideglänzende, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 228°,



Ich habe im Vorhergehenden aus den seit längerer Zeit im Gang befindlichen Untersuchungen über Alphylhydroxylamine und ihre Oxydationsproducte, die Alphylnitrosokörper, nur die zur Publication von Ch. Mills in Beziehung stehenden Punkte kurz berührt, um einer später erscheinenden Abhandlung nicht vorzugreifen, in welcher die auf diesem Gebiet gewonnenen Resultate zusammengefasst werden sollen.

Zum Schlusse wiederhole ich die Bitte[1]), das Studium der bezeichneten Hydroxylamine und Nitrosokörper meinem Laboratorium noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

[1]) Diese Berichte **28**, 245.

18. Carl Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf den Benzoylessigester.

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Die Einwirkung von Ammoniak auf den Acetessigester, sowie auf den Oxalessigester ist studirt worden.

Acetessigester giebt ein Additionsproduct, welches Wasser abgiebt und in Amidocrotonsäureester übergeht [1]).

Oxalessigester giebt ein beständiges Additionsproduct, welches, wie Wislicenus und Beckh gezeigt haben, entschieden salzartige Eigenschaften hat [2]).

Es war nun zu vermuthen, dass der Ammoniakbenzoylessigester noch entschiedener ausgesprochene salzartige Eigenschaften habe.

Ich leitete bei 0° Ammoniak in eine trockne ätherische Lösung von Benzoylessigester; es scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches löslich ist in Wasser und Alkohol; aus letzterem umkrystallisirt, bildet der Ammoniakbenzoylessigester atlasglänzende Blätter vom Schmp. 178°.

Der Körper sublimirt und giebt beim Uebergiessen mit verdünnter Natronlauge Ammoniak ab.

Analyse: Ber. für $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5NH_3$.
Procente: C 63.2, H 7.18, N 6.69.
Gef. » » 63.26, » 6.87, » 6.71.

Es lagert sich also Ammoniak direct an den Benzoylessigester zu einem Körper, der sehr den Ammoniumsalzen ähnlich ist.

Bei der Einwirkung von Methylamin auf Benzoylessigester in ätherischer Lösung entsteht ein weisser Körper, der langsam unter Abspaltung von Wasser in ein Oel übergeht, den β-Methylimidohydrozimmtsäureester.

Analyse: Ber. für $C_6H_5C{:}NCH_3CH_2COOC_2H_5$.
Procente: N 6.83.
Gef. » » 7.01.

Hier scheint die Methylgruppe den Einfluss der negativen Phenylgruppe aufzuheben.

---

[1]) Ann. d. Chem. 226, 247. [2]) Diese Berichte 28, 788.

19. Eduard Buchner: Ueber Pseudophenylessigsäure.

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

(Eingegangen am 13. Januar.)

Durch Einwirkung von Diazoessigester auf aromatische Kohlenwasserstoffe haben Theodor Curtius und ich [1]) Verbindungen erhalten, welche Zusammensetzung und Molekulargrösse von Phenylessigester und dessen Homologen, aber ganz andere Eigenschaften besitzen. Das Product aus Toluol und der Diazoverbindung, $C_8H_9 . CO_2C_2H_5$, ein Isomeres der Tolylessigester, wurde damals analysirt und seine Dampfdichte ermittelt.

Im Einverständniss mit Hrn. Geheimrath Curtius habe ich diese Untersuchungen vor einem Jahr wieder aufgegriffen. Es war anfangs ziemlich mühsam, zu nur einigermaassen charakterisirten Derivaten zu gelangen. Nur um das Recht der ungestörten Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern, seien die bisherigen Ergebnisse mitgetheilt. Das Product aus Diazoessigester und Benzol soll vorläufig Pseudophenylessigester, das aus Toluol entsprechend Pseudotolylessigester genannt werden.

Natronsalze.

Pseudotolylessigsaures Natrium wird als krystallinisches Pulver beim Mischen des Esters mit der berechneten Menge Natriumäthylat gelöst in Alkohol und etwas Wasser [2]) erhalten. Umkrystallisiren war nicht möglich. Im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_2Na$.
Procente: C 62.79, H 5.23, Na 13.38.
Gef. » » 62.63, 63.04, » 5.85, 5.71, » 13.35, 13,24, 13,06.

Pseudophenylessigsaures Natrium, wie das Homologe erhalten, konnte auch nicht umkrystallisirt werden. Seine wässrige, von vornherein gelbliche Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft dunkler. Das trockne Salz nimmt im Exsiccator über Schwefelsäure (nicht aber im Vacuum) beständig an Gewicht zu, z. B. im Laufe von drei Monaten um 6 pCt., wahrscheinlich unter Sauerstoffaufnahme. Wird von Permanganat augenblicklich oxydirt. Löst sich wie der zugehörige Ester und das Amid (s. u.) in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Färbung, die allmählich indigoblau wird. Die Natriumbestimmungen sind mit Salzen von drei verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_8H_7O_2Na$.
Procente: Na 14.55.
Gef. » » 14.52, 14.32, 14,15.

---

[1]) Diese Berichte 18, 2377.

[2]) Vergl. W. Wislicenus, diese Berichte 25, 1485.

Ueberführung in Benzolderivate durch Ueberhitzen.

Wird Pseudotolylessigester durch ein glühendes Rohr destillirt, so entsteht neben Kohlendioxyd und reichlicher Kohleabscheidung ein Kohlenwasserstoff, der mit Aether aufgenommen, durch Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich zweimal über Natrium rectificirt wurde. Der Siedepunkt lag ungefähr bei 139°; die Ausbeute betrug 10 pCt. vom Gewichte des Esters; bei der Analyse wurden auf Xylol stimmende Zahlen erhalten.

Analyse: Ber. für C_8H_{10}.

Procente:	C 90.57,			H 9.43.	
Gef.	»	» 90.70,	90.98, 90.48,	» 9.81,	9.50, 9.68.

Zur Identificirung wurde der Kohlenwasserstoff durch Bromiren, Verseifung und Oxydation in die entsprechende Dicarbonsäure verwandelt, welche die Löslichkeitsverhältnisse und Sublimirbarkeit der Terephtalsäure zeigte und beim Esterificiren in der That zu den charakteristischen Nadeln des Terephtalsäuredimethylesters, Schmelzpunkt 140°, führte. Der erhaltene Kohlenwasserstoff war also Para-Xylol.

Bromproducte.

Pseudotolylessigsäure, aus dem Natriumsalz als Oel abgeschieden, giebt mit zwei, wie auch mit sechs Bromatomen braune, harzige Producte. Bessere Eigenschaften besitzt der Körper, welcher mit vier Atomen Brom in stark gekühlter Eisessiglösung entsteht; er scheidet sich beim Aufgiessen auf Eis als halbfeste Masse aus und lässt im Vacuum Ströme von Bromwasserstoff entweichen, während eine feste Substanz zurückbleibt. Zwar ist es nicht gelungen, dieselbe durch Umkrystallisiren zu reinigen, wohl aber kann sie aus der Lösung in Soda durch Ansäuern in weichen Flocken abgeschieden werden, die im Vacuum vollständig erstarren. Nach zweimaligem Umfällen war das Präparat zwar grau gefärbt, aber aschefrei und gab ziemlich stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_9H_9Br_3O_2$.

Procente:	C 27.76,		H 2.31,	Br 61.70.	
Gef.	»	» 28.24,	» 2.88,	» 61.01,	61.19.

Schmilzt unscharf bei 80 — 85°. Wird in Soda gelöst von Permanganat augenblicklich oxydirt. Ist nach der Gleichung entstanden:

$$C_9H_{10}O_2 + 4\,Br = C_9H_{10}Br_4O_2 = C_9H_9Br_3O_2 + BrH.$$

Pseudotolylessigsäure Tetrabromid

Das entsprechende Product aus Pseudophenylessigsäure hat analoge Eigenschaften und schmilzt unscharf bei 84 — 86°.

Brombestimmung: Ber. für $C_8H_7Br_3O_2$.

Procente:	Br 64.00.			
Gef.	»	» 63.14,	63.13.	

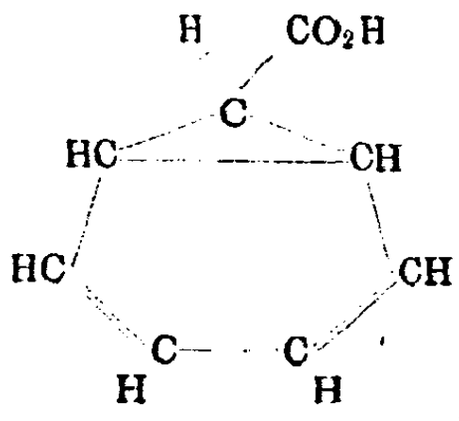
Oxydation der Pseudophenylessigsäure.

1. Durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.265 (15°) erhält man bei gutem Kühlen zunächst ein schwarzbraunes Harz, das allmählich wieder in Lösung geht; schliesslich scheidet sich eine farblose, pulverige, sehr schwer lösliche Säure aus, welche von dem Oxydationsmittel auch auf dem Wasserbad nicht mehr angegriffen wird, stickstofffrei ist und durch Ausfällen aus kochender alkalischer Lösung mittels Schwefelsäure gereinigt wurde. Der Körper schmilzt nicht, sondern sublimirt und konnte durch Ueberführen mittels Phosphorpentachlorid und Methylalkohol in den charakteristischen Dimethylester vom Schmelzpunkt 140° mit Terephtalsäure identificirt werden. Terephtalsäure tritt bei diesen Oxydationen constant auf, sie konnte bei fünf verschiedenen Versuchen nachgewiesen werden; die Ausbeute daran beträgt etwa 7 pCt. vom Gewichte der Pseudophenylessigsäure. Andere Oxydationsproducte sind bisher nicht isolirt.

2. Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung findet schon in der Kälte lebhafteste Einwirkung statt; schliesslich wird die Reaction auf dem Wasserbad zu Ende geführt, vom Braunstein filtrirt und angesäuert. Es schied sich eine sehr schwer lösliche Säure von allen Eigenschaften der Terephtalsäure aus; dieselbe gab auch den krystallisirten Dimethylester, Schmp. 140°; dieses Resultat war bei drei verschiedenen Versuchen dasselbe. Im Filtrat von der Terephtalsäure konnten vorläufig nur beträchtliche Mengen einer leichter löslichen Säure nachgewiesen werden; Geruch, Krystallform und die Höhe des Schmelzpunktes lassen vermuthen, dass Benzoësäure vorlag.

Aus Pseudophenylessigsäure entsteht also durch Oxydation sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung eine nicht unbedeutende Menge von Terephtalsäure, was um so grössere Beachtung verdient, da letztere gleichviel Kohlenstoffatome wie das Ausgangsproduct besitzt.

Den bisher bekannten Reactionen der Pseudophenylessigsäure entspricht am besten die Constitutionsformel



wonach sie als Carbonsäure eines siebengliedrigen Ringsystems, einer Combination von Dihydrobenzol und Trimethylen erscheint. Diese

Formel macht die Existenz eines Tetrabromides und die Neigung zur Rückbildung des Benzolrings verständlich; sie erklärt ferner, wie in der ausführlichen Mittheilung gezeigt werden soll, das Auftreten von Terephtalsäure bei der Oxydation ohne grosse Umlagerungen; endlich bringt sie die Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol in völlige Analogie zum Verhalten gegen Fettsäureester mit Aethylenbindung, wobei nach Abspaltung des Stickstoffs aus den zuerst gebildeten Pyrazolinabkömmlingen bekanntlich Trimethylenderivate zurückbleiben. (Ein primäres, stickstoffhaltiges Additionsproduct von Diazoverbindung und aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte bisher nicht nachgewiesen werden; es zerfällt wahrscheinlich schon bei der Reactionstemperatur vollständig).

Eine Formel für Pseudophenylessigsäure mit Parabrückenkohlenstoffatom, wie sie V. Meyer bevorzugt [1]) und wie sie sogar Aufnahme in V. v. Richter's Lehrbuch der organischen Chemie, herausgegeben von Anschütz, gefunden hat [2]), lässt die Bildung von Terephtalsäure bei der Oxydation unerklärt. Letzterer Vorgang bleibt auch unverständlich bei Annahme eines Metabrückenkohlenstoffs, sowie bei Zugrundelegung einer Constitutionsformel, welche die Gruppe $CH \cdot CO_2H$ in Aethylenbindung mit dem Dihydrobenzolringe zeigt.

Die weitere Erforschung dieser Substanzen verspricht günstigen Fortschritt, da es nach vielen Versuchen in jüngster Zeit gelungen ist, das gut krystallisirende Pseudophenylessigsäureamid zu erhalten; dasselbe bildet aus Wasser bei langsamer Ausscheidung grosse, farblose, glasglänzende Tafeln, aus Aether seidenglänzende Blättchen, Schmp. 141°. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe Farbenreaction wie der Ester und das Natronsalz. Wird von Permanganat augenblicklich oxydirt. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für C_8H_9NO
Procente: N 10.37.
Gef. » » 10.65.

Beim Verseifen des Amids durch Kochen mit Natronlauge entsteht eine krystallisirende, ungesättigte Säure vom ungefähren Schmp. 71°; dieselbe giebt die charakteristische Farbenreaction mit Schwefelsäure nicht mehr.

Bei zukünftigen Oxydationsversuchen soll besonders auf Trimethylentricarbonsäure gefahndet werden.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Wilh. Kurtz, danke ich für seine ausdauernde Unterstützung.

---

[1]) Diese Berichte 23, 617. [2]) 7. Auflage, Bd. I, 361.

20. Edv. Hjelt: Ueber die Verseifung der alkylsubstituirten Malonsäureester.

(Eingegangen am 30. December.)

Jedem, der mit substituirten Malonsäureestern gearbeitet hat, ist es wohl aufgefallen, dass die verschiedenen Ester sich mit ungleicher Leichtigkeit verseifen lassen. Um der Sache näher zu treten und namentlich um zu erfahren, welchen Einfluss die substituirenden Alkyle hierbei ausüben, habe ich vergleichende Bestimmungen der Geschwindigkeit dieser Reaction durch einen meiner Schüler, Herrn Stud. Hohenthal, ausführen lassen.

Da Wasserlösungen nicht in Betracht kommen konnten und auch verdünnte alkoholische Lösungen sich nicht als geeignet erwiesen, wurden die Bestimmungen in starkem Alkohol (96 pCt.) als Lösungsmittel ausgeführt. Die abgewogene Menge des Esters wurde mit der äquivalenten Menge $^1/_{10}$ norm. alkoholischem Natron versetzt und die Quantitäten so berechnet, dass die Lösungen $^1/_{20}$ Molekulargewicht des Esters im Liter enthielten. Als Reactionstemperatur habe ich 16° gewählt. Das rückständige Alkali wurde nach bestimmten Zeiten durch Titration mit $^1/_{50}$ norm. Salzsäure bestimmt.

Vorläufig sind folgende Ester untersucht: Malonsäureester, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Allyl- und Benzylmalonsäureester, sowie Dimethyl-, Diäthyl-, Diallyl- und Allylisopropylmalonsäureester. Ich führe hier für jeden Ester eine der erhaltenen Zahlenreihen an. Die Zahlen drücken die in den angeführten Zeiten umgesetzten Mengen der Ester in Procenten aus.

Temp. 16°.

Zeit in Minuten	Malonsäure-diäthylester	Aethylmalon-säureester	Propylmalon-säureester	i-Propylmalon-säureester	i-Butylmalon-säureester	Allylmalon-säureester	Benzylmalon-säureester	Dimethylmalon-säureester	Diäthylmalon-säureester	Diallylmalon-säureester	Allyl-i-propyl-malonsäure-ester
5	26.0	25.2	23.0	17.8	27.2	25.8	17.0	5.4	7.4	7.6	8.4
10	34.0	31.8	29.2	19.4	35.8	34.6	21.4	7.2	10.4	8.6	12.0 (15 Min.)
20	42.0	38.2	36.6	22.0	41.4	44.4	29.8	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	10.8	14.2	9.8	18.2
40	50.2	45.6	47.6	26.8	49.6	52.2	43.8	—	—	—	—
80	56.2	53.0	55.8	34.0	57.6	59.4	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	—	—	—	16.6	16.2	10.6	25.8
160	61.4	62.2	60.4	46.0	65.0	63.6	49.8	—	—	—	—
270	—	—	—	—	—	—	—	22.2	17.6	11.6	27.6
320	68.4	69.8	66.6	51.2	70.6	—	52.0	—	—	18.6 (1260 Min.)	—

Aus den Versuchen geht hervor, dass die monoalkylsubstituirten Ester überhaupt ebenso leicht wie Malonsäureester selbst verseift werden. Nur Isopropyl und Benzyl üben eine merkbare Depression aus, indem die entsprechenden Ester sich schwieriger als die übrigen Ester verseifen lassen. Die dialkylsubstituirten Ester unterscheiden sich aber sämmtlich scharf von den monoalkylsubstituirten. Bei jenen findet die Verseifung unter angegebenen Umständen sehr langsam statt, wie auch aus der Tabelle ersichtlich ist. Dass räumliche Verhältnisse im Molekül sich hier, wie in vielen anderen in der letzten Zeit von Bischoff, V. Meyer u. A. untersuchten Reactionen geltend machen (»sterische Hinderung der Reaction«), ist offenbar. Dass aber die Stärke der Säuren hierbei nicht maassgebend ist, erhellt, wenn man die erhaltenen Resultate mit den von Walden[1]) bestimmten Affinitätsgrössen der Malonsäuren vergleicht. Während z. B. Dimethylmalonsäure schwächer als sämmtliche monoalkylsubstituirten Säuren ist, sind Diäthyl- und Diallylmalonsäure bedeutend stärker als diese und ungefähr 10 Mal stärker als Dimethylmalonsäure. In Bezug auf Verseifungsgeschwindigkeit der Ester steht dagegen Dimethylmalonsäure mit den anderen dialkylsubstituirten Säuren nahe zusammen. Es steht also dies in Widerspruch mit der Ansicht von Conrad und Bruckner[2]), »dass die Geschwindigkeit der Verseifung ebenso wie die Bildung der Ester der ein- und mehrbasischen Säuren der Fettreihe mit der Stärke der Säure zunimmt.«

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

---

21. M. Weiler: Ueber die Entstehung von *p*-Tolylphenylmethan aus *p*-Bromtoluol und Natrium.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Jannasch und ich fanden[3]), dass bei der Behandlung von Brommesitylen mit Natrium in ätherischer sowie in benzolischer Lösung zwei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{18}H_{22}$ entstehen. Da die Theorie nur einen solchen von der Constitution eines Dimesityls voraussehen lässt, so erschien es mir nicht unwahrscheinlich, dass der zweite vielleicht ein Derivat des Diphenylmethans, und zwar ein Pentamethyldiphenylmethan sei. Man könnte die Bildung eines solchen Körpers dadurch erklären, dass entweder ein

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 8, 452.

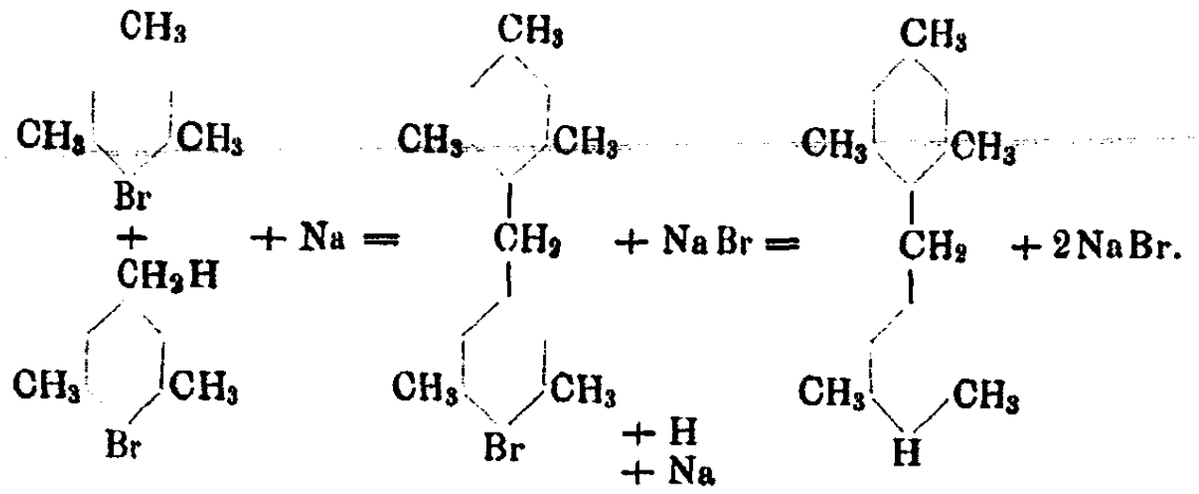
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 7, 290. Vergl. auch V. Meyer, diese Berichte 28, 2775.

[3]) Diese Berichte 27, 2521.

Wasserstoffatom einer Seitenkette und das Bromatom desselben Moleküls ihre Plätze vertauschen:

$$C_6H_2{<}^{(CH_3)_3}_{Br} \longrightarrow C_6H_3{<}^{(CH_3)_2}_{CH_2Br},$$

und dass dann je ein Molekül dieses Bromides und des Brommesitylens sich unter dem Einfluss des Natriums condensiren, oder dass zunächst aus zwei Molekülen des Bromides durch das Natrium ein Molekül Bromwasserstoff abgespalten wird, welcher mit zwei Atomen Natrium und einem Molekül des gebildeten gebromten Diphenylmethanhomologen unter Austritt von 2 NaBr den betreffenden Kohlenwasserstoff bildet[1]).



Diese Annahme, dass ein Derivat des Diphenylmethans vorliegt, konnte wohl am besten dadurch geprüft werden, dass man in den Oxydationsproducten des Kohlenwasserstoffes das betreffende Keton oder eine Ketosäure nachzuweisen suchte. Als Grund für das Eintreten der vermutheten Reaction glaubte ich zuerst den Raummangel ansehen zu müssen, der bei der Entstehung des Dimesityls durch die Anhäufung von vier Methylgruppen in den Orthostellungen zur Verbindung der beiden Benzolkerne hervorgerufen wird, analog dem von V. Meyer und Auwers[2]) näher untersuchten Verhalten des α-Bromisobuttersäureesters gegen Silber und Natriummalonsäureester, eine Reaction, bei der neben den zu erwartenden Alkylbernsteinsäuren auch Alkylglutarsäuren entstehen.

Da indessen die Untersuchung des oben erwähnten Körpers aus verschiedenen Gründen ziemlich viel Schwierigkeiten erwarten liess, so untersuchte ich zunächst, ob sich ähnliche isomere Körper auch aus den niederen Homologen des Brommesitylens bilden würden. Es schien mir möglich zu sein, dass auch das *o*-Bromtoluol mit Natrium zwei Isomere liefern könne, da auch beim o_2-Ditolyl der Raum an der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne beengt sein musste, wenn

[1]) Vergl. V. Meyer und Auwers, diese Berichte 23, 295 und C. Hell, diese Berichte 28, 2439.

[2]) Diese Berichte 23, 295 u. a.

auch nicht in dem Maasse wie beim Dimesityl. Aus *p*-Bromtoluol sollte hingegen nur das p_2-Ditolyl entstehen.

Um dies nun zunächst zu constatiren, behandelte ich absolut reines *p*-Jodtoluol (aus reinstem *p*-Toluidin) mit Natrium in Benzollösung. Bei Anwendung von 1 Th. Natrium, 3½ Th. *p*-Jodtoluol und 3½ Th. Benzol trat die Reaction von selbst ein. Nach eintägigem Stehenlassen und nachherigem mehrstündigen Erwärmen auf dem Wasserbad war alles Jodtoluol zersetzt. Das Reactionsproduct wurde dann mit Benzol ausgelaugt; die Rückstände vereinigt und für sich bis zum Erweichen des Glases abdestillirt und das Destillat mit dem Benzolauszug vereinigt. Ich erhielt so aus 193 g *p*-Jodtoluol 10.1 g eines zwischen 286—304° (corrig.) siedenden Productes, was einer Ausbeute von 12.5 pCt. entspricht.

Bei weiteren Synthesen wandte ich das Bromid an, welches auf dieselbe Weise dargestellt war. 1 Th. Natrium, 3 Th. *p*-Bromtoluol und 3 Th. Benzol reagirten schon nach wenigen Minuten unter Erwärmung des Kolbens. Sowie die Temperatur auf etwa 50° gestiegen ist, muss man den Kolben sofort in schon bereit gehaltenes kaltes Wasser tauchen, weil sonst die Reaction in wenigen Augenblicken nicht mehr zu mässigen ist, wodurch natürlich eine schlechte Ausbeute erzielt wird. 280 g *p*-Bromtoluol lieferten 23.1 g eines zwischen 286—304° (corrig.) siedendes Productes, was einer Ausbeute von 15.5 pCt. entspricht. Die vereinigten Producte aus dem Jodid und Bromid ergaben folgende Fractionen:

1)	95—102° (corrig.)	=	6.5 g
2)	102—115° »	=	27.5 »
3)	115—286° »	=	2.0 »
4)	286—304° »	=	33.2 »
5)	304—365° »	=	3.3 »
6)	230—250° » (bei 7 mm Druck)	=	6.0 » [1]

Die beiden ersten Fractionen waren wohl hauptsächlich wieder regenerirtes Toluol. Das von 286—304° Uebergehende erstarrte nicht vollständig, so dass wenigstens zwei Körper vorlagen. Nach wiederholtem Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle bei —20° erhielt ich an festem Product 17.5 g, welches aus Alkohol in langen, dicken Prismen vom Schmp. 122—123° krystallisirte und durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig eine aus Alkohol in kleinen Krystallen sich ausscheidende Säure vom Schmp. 248—249° ergab. Diese war, da sie bei der Titration auf die Formel einer Tolylbenzoësäure stimmte, sicherlich identisch mit der schon von Carnelley[2]) auf

[1]) Wegen der Bildung des Toluols und der höher siedenden Producte siehe die folgende Abhandlung.

[2]) Jahresberichte der Chemie 1877, 384.

dieselbe Weise dargestellten Säure. Es war also auch mein fester Kohlenwasserstoff identisch mit dem schon bekannten p_2-Ditolyl, dessen Constitution Doebner[1]) sicher festgestellt hatte.

Dass bei der Behandlung des *p*-Bromtoluols mit Natrium ein fester und ein flüssiger Kohlenwasserstoff entstehen, war übrigens, wie ich beim genaueren Durchsehen der bezüglichen Literatur fand, schon einige Male constatirt worden[2]), jedoch abgesehen davon, dass Louguinine eine Kohlenwasserstoffbestimmung ausführte, die auf die Formel $(CH)_x$ stimmte, nicht näher untersucht.

Der von mir erhaltene flüssige Kohlenwasserstoff, der bei mehrtägigem Verweilen in Eiskochsalz trotz Einimpfens eines Krystalls von p_2-Ditolyl nichts Festes mehr ausschied, lieferte folgende Fractionen:

272—286° (corrig.)	=	3.0 g
286—293° »	=	10.8 »
über 293° »	=	0.5 »

Besonders die mittlere Fraction besass eine schöne blaue Fluorescenz und einen angenehmen aromatischen Geruch. Sie wurde vorläufig allein untersucht. Durch Kochen mit überschüssiger Chromsäure und Schwefelsäure in wässriger Lösung erhielt ich neben geringen Mengen eines Ketons hauptsächlich Säuren. Aus dem mit Dampf nicht flüchtigen Antheil konnte noch kein einheitlicher Körper isolirt werden. Die mit Dampf übergehende Säure entbielt *p*-Toluylsäure, charakterisirt durch die Krystallform, den Schmelzpunkt 175 bis 178° (statt 178°), sowie durch ihr mit rauchender Salpetersäure entstehendes Mononitroderivat, welches bei 184—186° schmolz (statt 188—189°).

Die Oxydation mit der zur Bildung des Ketons nöthigen Menge Chrom-Schwefelsäure ergab neben nicht näher untersuchten Säuren ein in Alkali unlösliches Oel, das durch Hydroxylamin zum Theil in ein alkalilösliches Product umgewandelt wurde. Dieses schied sich aus Aether als braune, von deutlichen Nadeln durchsetzte Masse ab. Durch Krystallisation aus Essigsäure erhielt ich dieselben Nadeln in reinerer Form und von dem Schmelzpunkt 145—150°. Näher konnte ich den Körper vorläufig nicht charakterisiren. Doch beweisen die Bildungsweise und Eigenschaften wohl zur Genüge, dass das hochschmelzende *p*-Tolylphenylketoxim vorlag, woraus sich ergiebt, dass bei der Behandlung von *p*-Bromtoluol mit Natrium ausser dem p_2-Ditolyl noch *p*-Tolylphenylmethan gebildet wird. Ich gedenke diese Untersuchungen auf homologe Fälle auszudehnen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte 9, 271; Ann. d. Chem. 172, 117.

[2]) Zincke, diese Berichte 4, 396; Louguinine, diese Berichte 4, 514; Doebner, diese Berichte 9, 271.

22. Max Weiler: Ueber die bei der Einwirkung von Natrium auf Brombenzol entstehenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Wie ich in der vorstehenden Abhandlung gezeigt habe, verläuft die Einwirkung von Natrium auf *p*-Bromtoluol durchaus nicht nur im Sinne der Fittig'schen Synthese. Es erschien mir deshalb wünschenswerth, die Einwirkung von Natrium auf Brombenzol nochmals gründlich zu untersuchen, wenngleich hier nicht eine analoge Reaction wie dort eintreten konnte.

90 g Natrium, 150 g Benzol und 300 g ganz reines Brombenzol (Sdp. 155—158°) wurden in drei Kolben vertheilt, zunächst über Nacht in kaltem Wasser stehen gelassen, wobei bereits eine theilweise Zersetzung eintrat. Beim Herausnehmen der Kolben aus dem Wasser stieg die Temperatur bis auf etwa 50°, um im Verlauf einiger Stunden wieder auf Zimmerwärme zu fallen. Um sicher alles Brombenzol zu zersetzen, erhitzte ich noch einen Tag auf dem Wasserbad. Das Natrium war dann grösstentheils zerfressen und die Flüssigkeit dunkelbraun gefärbt.

Die Reactionsproducte wurden, wie in der vorstehenden Abhandlung beschrieben, verarbeitet und hierbei die folgenden Fractionen erhalten (die Siedepunkte sind corrigirt):

1.	— 254°	= 1	g,
2.	254 — 257°	= 44	»
3.	257 — 262°	= 8.5	»
4.	262 — 335°	= 1.5	»
5.	335 — 342°	= 0.5	»
6.	342 — 346°	= 16	»
7.	346 — 357°	= 1.3	»
8.	223 — 251°	= 1.9	» bei 17 mm Druck,
9.	251 — 263°	= 4.3	» » » »
10.	269 — 296°	= 2.9	» » » »
11.	296 — 301°	= 3	» » » » »
12.	301 — 338°	= 1	» » » » »
13.	Rückstände	= 0.3	» » » » »

Die Fraction von 254 — 257°, welche vollständig zu grossen Blättern erstarrt war, ergab, aus Alkohol krystallisirt, nur schöne grosse Blätter vom Schmelzpunkt 69.5—72° und bestand deshalb nur aus Diphenyl. Auch die 1., 3. und 4. Fraction enthielten so gut wie ausschliesslich denselben Kohlenwasserstoff.

Die drei folgenden Fractionen von 335—357° waren nach siebenmaligem Destilliren flüssig geblieben. Bei der achten Fractionirung erstarrte innerhalb einer Viertelstunde das von 335—342° Ueber-

gehende vollständig zu 1 cm langen Nadeln, in die sich auch die beiden folgenden Fractionen beim Einimpfen einiger Krystallfragmente vollständig umwandelten. Zunächst wurde nur die Hauptfraction von 342—346° verarbeitet. Sie schmolz von 54—59°, und war leicht löslich in Alkohol, Ligroïn und Eisessig, äusserst leicht schon in der Kälte in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus wässrigem Alkohol und verdünnter Essigsäure erhält man leicht ölige Abscheidungen.

Durch Krystallisation aus Alkohol erhielt ich 13.1 g schöner, oft mehrere Centimeter langer, dicker Prismen vom Schmelzpunkt 57.5—58° und einem Siedepunkt von 345° (corrig.). Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung des Benzols ergab in einer Lösung von

0.7 pCt., 1.8 pCt., 3.3 pCt. und 9 pCt. Gehalt die Werthe:
215, 217, 220 und 225.

Aus den Mutterlaugen erhielt ich durch öfteres Ausfrierenlassen und Fractioniren 1.5 g eines hellgelben, bei —20° nicht erstarrenden Oels vom Siedepunkt 350—360° (corrig.).

Die von 346—357° siedende Fraction ergab, aus Alkohol umkrystallisirt, ausser ¼ g der bei 58° schmelzenden Prismen noch 0.05 g feiner Blättchen vom Schmelzpunkt 206—209°, die wahrscheinlich *p*-Diphenylbenzol waren.

Aus der folgenden Fraction schieden sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, über 1 cm lange Nadeln ab, die bei 167—168° schmolzen und bei 163° schon wieder erstarrt waren. Die Mutterlaugen ergaben keine reinen Producte mehr.

Der nächst höher siedende Antheil wurde, da er in Alkohol ziemlich schwer löslich war, aus Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten füllte sich das ganze Gefäss mit haarfeinen, mehrere Centimeter langen Nadeln, die von 196—197° schmolzen (1 g). Die Rückstände ergaben einige Male aus Alkohol krystallisirt 0.4 g kompakte, oft 2 mm lange, doppelt vierseitige Pyramiden, die von 119—119.5° schmolzen, sowie die aus der vorigen Fraction erhaltenen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 167—168°, von denen ich im Ganzen 0.45 g erhielt. Der bei 119—119.5° schmelzende Körper war in kaltem Benzol leicht löslich. Nach dem Schmelzen erstarrte er zu einer wachsähnlichen Masse, die durch eintägiges Liegen beim Kratzen mit einem Spatel ihre Beschaffenheit nicht änderte, jedoch nach mehreren Tagen wieder spröde wurde. Der Schmelzpunkt hatte sich nicht verändert. Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung des Benzols ergab für Lösungen von

0.3 pCt., 0.7 pCt., 1.3 pCt. und 2.1 pCt. Gehalt die Werthe:
287, 279, 283 und 288.

Der bei 168° schmelzende Körper löste sich in etwa 70 Th. Benzol von 6° und ergab in Benzollösung als Molekulargewicht die Werthe:

211, 209, 214 für 0.2 pCt., 0.6 pCt. und 1.3 pCt. Lösung.

Die von 269—296° bei 17 mm Druck siedende Fraction bestand, wie durch Krystallisiren aus Benzol leicht constatirt werden konnte, zum grössten Theil aus dem bei 197° schmelzenden Körper.

Der nächst höher siedende Antheil ergab zur Hälfte dasselbe Product.

Der von 196—197° schmelzende Körper löste sich in etwa 70 Th. Benzol von 6° und ergab in zwei unabhängigen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol für Lösungen von

0.08 pCt., 0.6 pCt., 0.7 pCt.; 0.9 pCt., und 1.4 pCt. Gehalt die Werthe:

216, 217, 218; 218, 218

Die folgende Fraction bestand aus einem Gemisch von Harz und Krystallen. Nach Lösung des ersteren mit Aether erhielt ich letztere aus Alkohol, worin sie schwer löslich sind, in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 151—152°. In Benzol waren sie leicht löslich, in Aether etwas schwerer.

Die letzten, nicht mehr destillirten Rückstände wurden noch nicht untersucht.

Bei allen Fractionen bildeten die letzten Mutterlaugen Oele, welche nicht erstarrten, oder Harze, die zweiffellos noch andere Körper enthielten, welche aber noch nicht isolirt wurden.

Alle erhaltenen Producte ergaben, mit Natrium geschmolzen, keine Bromreaction, waren also wohl Kohlenwasserstoffe.

Es war schon öfters constatirt worden, dass bei der Zersetzung des Brombenzols mit Natrium ausser dem Diphenyl noch höher siedende Kohlenwasserstoffe entstehen, nämlich von Carstanjen[1]) Dreher und Otto[2]), Engelhardt und Latschinow[3]), Osten[4]), welcher einen bei 194° schmelzenden Kohlenwasserstoff isolirte, der mit dem von mir dargestellten bei 196—197° schmelzenden identisch war, sowie besonders von G. Schultz[5]). Dieser beobachtete ausser dem Diphenyl noch ein höher siedendes Oel, sowie Nadeln vom Schmp. 196°, die mit dem soeben erwähnten Kohlenwasserstoff identisch waren. Die Analyse stimmte auf C_3H_2. Beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Röhre erhielten Berthelot[6]) und G. Schultz[5])[7]) ausser dem Diphenyl noch *p*- und *o*-Diphenylbenzol, einen bei 307—308° schmelzenden Kohlenwasserstoff, sowie den

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **110**, 80. [2]) Ann. d. Chem. **154**, 99.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1871, 259. [4]) Diese Berichte 7, 173.
[5]) Ann. d. Chem. **174**, 228. [6]) Bulletin **22**, 439.
[7]) Diese Berichte 6, 415; Ann. d. Chem. **208**, 118.

schon öfters erwähnten vom Schmp. 197°. Dieser wurde auf Grund einer Kohlenwasserstoffbestimmung als Triphenylen angesprochen, ohne dass weitere Beweise dafür erbracht wurden.

Bei der Behandlung von *p*-Bromtoluol sowie von Brommesitylen mit Natrium entstehen ausser den zu erwartenden Kohlenwasserstoffen (bezw. Isomeren davon [1]) ebenfalls noch höher siedende Producte, die in beiden Fällen eine zähe Flüssigkeit bildeten, aus der sich nach einiger Zeit kleine weisse Krystalle abschieden, die ich indessen noch nicht untersuchte.

Die Bildung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bei der Behandlung von Halogenderivaten der Benzolreihe mit Natrium scheint demnach ganz allgemein zu sein. Wegen ihrer Beständigkeit werden dieselben wohl keine hydrirten Kohlenwasserstoffe sein, sondern solche, welche die Verkupplung mehrerer Benzolringe darstellen. Dass dergleichen Körper beim Durchleiten von Benzol und seinen Homologen durch glühende Röhren entstehen, ist leicht erklärlich; denn so gut wie sich aus zwei Molekülen Benzol je ein Atom Wasserstoff abspalten kann, ist das auch bei je einem Molekül Benzol und einem Molekül Diphenyl möglich. Nicht so leicht einzusehen ist indessen, dass bei der Fittig'schen Synthese, bei einer Temperatur von unter 100°, ähnliche Körper entstehen. Man kann sich den Vorgang vielleicht so denken, dass Diphenyl mit noch vorhandenem Brombenzol und Natrium unter Wasserstoffabspaltung in Reaction tritt (analog dem in vorstehender Abhandlung vermutheten Vorgang). Der Wasserstoff würde in diesem Fall im Verein mit je einem Atom Natrium ein weiteres Molekül Brombenzol zu Benzol reduciren. Diese Erklärung würde also zugleich die bei jeder Fittig'schen Synthese in grossem Maassstab eintretende Regenerirung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs verstehen lernen.

Leider bin ich verhindert, augenblicklich die Constitution der erhaltenen Kohlenwasserstoffe aufzuklären. Sowie es mir meine Zeit gestattet, werde ich indessen das mir gesteckte Ziel zu erreichen suchen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

[1]) S. vorstehende Abhandlung.

23. Ferd. Tiemann: Zur Terpen- und Campherfrage.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Laufe des vorigen Jahres habe ich in einer Reihe von Mittheilungen über die Ergebnisse einer nach einem bestimmten, leicht erkennbaren Plane auf dem Gebiete der Terpen- und Campherchemie ausgeführten Untersuchung berichtet, bei deren Bearbeitung ich mich nicht nur der eifrigen Unterstützung meiner Assistenten, sondern auch der thatkräftigen und erfolgreichen Mitwirkung meiner langjährigen Mitarbeiter, der HHrn. P. Krüger, R. Schmidt und Fr. W. Semmler, zu erfreuen gehabt und welche ich daher grossentheils in Gemeinschaft mit diesen Herren veröffentlicht habe.

Die betreffenden Veröffentlichungen haben während des letzten Vierteljahres mehrfach zu Erörterungen in den chemischen Fachzeitschriften Anlass gegeben, denen gegenüber ich es für angezeigt halte, den Standpunkt, welchen meine Mitarbeiter und ich zu den discutirten Fragen einnehmen, nochmals darzulegen. Unsere Untersuchung ist inzwischen nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt worden, und ich behalte mir vor, die von uns abgeleiteten Folgerungen in einer Reihe demnächst zu machender Veröffentlichungen weiter zu beleuchten und immer von Neuem auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die Ueberlegungen, welche dem Plane unserer Untersuchung zu Grunde liegen, sind einfacher Natur.

Fr. W. Semmler hat zuerst darauf hingewiesen, dass wichtige Bestandtheile der ätherischen Oele nicht cyclisch, sondern aliphatisch, d. h. Verbindungen mit offener Kette, sind. Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass im Organismus der Pflanzen der Bildung cyclischer Verbindungen die Synthese aliphatischer Substanzen vorausgeht. Es ist mithin von besonderem Interesse, Aufschluss über diejenigen Verbindungen zu erlangen, welche bei dieser Synthese als Bausteine verwendet werden können. Ein häufig beobachtetes Spaltungsproduct aliphatischer Bestandtheile ätherischer Oele, z. B. des Geraniols, Citrals und Linalools etc., ist ein Methylheptenon, welches unter der Einwirkung oxydirender Agentien in Aceton und Lävulinsäure zerfällt und durch diese Zerlegung, sowie durch die Synthese seiner Isomeren als Methyl-2-hepten-2-on-6 charakterisirt worden ist.

Aus der Constitution dieses Methylheptenons ergiebt sich in einfacher Weise die Constitution des Geraniols, Citrals und Linalools. Die leicht eintretende Bildung von Cymol aus Citral erfolgt nicht unter einfacher Wasserabspaltung, sondern, indem sich gleichzeitig eine im Molekül des Citrals vorhandene Aethylenbindung verschiebt. Man kann mithin aus der Constitution eines aliphatischen Terpen-

derivats nicht ohne Weiteres Rückschlüsse auf die Constitution des daraus entstehenden cyclischen Terpens ziehen, sondern hat die letztere durch Ab- oder Aufbau des cyclischen Terpens zu controlliren.

Geraniol, Linalool und Pinen stehen in sofern einander nah, als alle drei unter dem hydrolysirenden Einflusse von Mineralsäuren Terpinhydrat liefern, welches in der Terpenchemie bei einer Reihe von Umwandlungen eine gewichtige Rolle spielt.

Ein anderes wichtiges Zwischenglied der Terpenchemie ist das aus dem Terpinhydrat, bezw. Terpin durch Wasserentziehung entstehende Terpineol, welches wiederum zu dem bekannten Kohlenwasserstoff Limonen und dem bekannten Keton Carvon in naher Beziehung steht.

Pinen lässt sich, wie aus zahlreichen, zumal von französischen Chemikern ausgeführten Versuchen hervorgeht, in Borneol und dieses in Campher überführen.

Will man sich Einblick in die Beziehungen der aliphatischen zu den cyclischen Bestandtheilen der ätherischen Oele und in den Mechanismus der Reactionen verschaffen, welche bei den im Vorstehenden kurz angedeuteten Umwandlungen eintreten, so muss man zunächst Aufschluss auch über die Constitution des Camphers, Pinens, Terpineols, Limonens und Carvons zu gewinnen suchen. Meine Mitarbeiter und ich sind bemüht gewesen, dieses Ziel auf dem Wege des Abbaues der genannten Verbindungen, bezw. einfacher Derivate derselben, zu erreichen. Hr. O. Wallach, welcher sich eine Aufgabe von so beschränktem Umfange nicht stellt, sondern, wie es scheint, den Anspruch erhebt, die chemische Natur aller Verbindungen, denen er auf dem weiten Gebiete der Terpenchemie begegnet, völlig zu ergründen, ist, wie ich aus einer neuerdings von diesem Forscher gemachten Mittheilung[1]) ersehe, ungehalten darüber, dass wir Terpineol und mehrere Glieder der Carvonreihe, welche Verbindungen auch er bearbeitet hat, in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen haben. Dazu bemerke ich, dass ich mit Hrn. O. Wallach die Resultate meiner Untersuchungen wiederholt brieflich erörtert und ihm insbesondere von den mit Dihydrocarveol, Limonen etc. angestellten Versuchen vor ihrer Veröffentlichung in den »Berichten« Kenntniss gegeben habe. Auch ist der Abdruck der Mittheilungen über die Oxydationsproducte des Terpineols[2]) von mir verzögert worden, bis vorher in demselben Hefte dieser Zeitschrift O. Wallach[3]) über die von ihm zur Constitutions-

---

[1]) Diese Berichte 28, 2703.

[2]) F. Tiemann und W. Semmler: Ueber ein Methoäthylheptanolid, diese Berichte 28, 1778, und F. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Oxydation von Terpin, Terpinhydrat und Terpineol, diese Berichte 28, 1781.

[3]) Diese Berichte loc. cit.

bestimmung des Terpineols unternommenen Versuche berichtet hatte. Der von mir angestrebte persönliche Meinungsaustausch sollte Hrn. Wallach ausgiebige Gelegenheit bieten, seinen Standpunkt und seine Interessen mir gegenüber zu wahren und, wie ich hoffte, jede Polemik zwischen uns ausschliessen. Hr. Wallach ist auf meinen Wunsch nicht eingegangen und hat es vorgezogen, seinem Unmuth über die von Semmler und mir erhaltenen Resultate öffentlich Ausdruck zu geben. Dieser Sachverhalt verhindert mich nicht, die Verdienste anzuerkennen, welche Wallach sich durch die scharfe Charakterisirung einer grossen Anzahl von Verbindungen der Terpen- und Camphergruppe, sowie durch die sorgfältige Ermittelung zahlreicher Uebergänge zwischen verschiedenen Gliedern dieser Reihen erworben hat. Auch erblicke ich einen schlagenden Beweis seiner fruchtbaren Thätigkeit auf diesem Gebiete unserer Wissenschaft darin, dass kein Chemiker eine grössere Untersuchung über ätherische Oele ausführen kann, ohne dabei auf Substanzen zu stossen, welche Wallach näher untersucht hat. Der Weg von diesen Resultaten bis zu einer allgemein befriedigenden Klärung der Sachlage in der Terpenchemie ist indessen noch ein weiter, wie, trotz des vorliegenden, fast überreichen experimentellen Materials, die noch immer herrschenden, grossen Meinungsverschiedenheiten über die chemische Constitution der wichtigsten Repräsentanten der betreffenden Körperclassen, z. B. des Pinens und Camphers, beweisen. Die Ansicht des Hrn. Wallach, dass die chemische Erforschung der Terpene dem Abschluss nahe ist, dürfte von anderen Fachgenossen kaum getheilt werden. Meines Erachtens handelt es sich zur Zeit darum, die Steine für eine neu zu errichtende Grundmauer zusammenzutragen, nicht aber darum, »die abrundenden Schlusssteine in das Gebäude der Terpenchemie einzufügen«. Auch Semmler und ich sind bei unseren Versuchen häufig Verbindungen begegnet, welche Wallach zuerst dargestellt und charakterisirt hat. Darauf beschränken sich aber auch die Beziehungen zwischen Wallach's und unseren Untersuchungen, da die letzteren, wie ich glaube genugsam dargethan zu haben, von ganz anderen Gesichtspunkten in Angriff genommen und durchgeführt sind, als sie Hrn. Wallach bei seinen Arbeiten geleitet haben. Ich brauche auf den Inhalt der mehrfach citirten letzten Wallach'schen Publication nicht näher einzugehen, da dadurch die Beobachtungen und sachlichen Ausführungen von Semmler und mir nicht berührt werden.

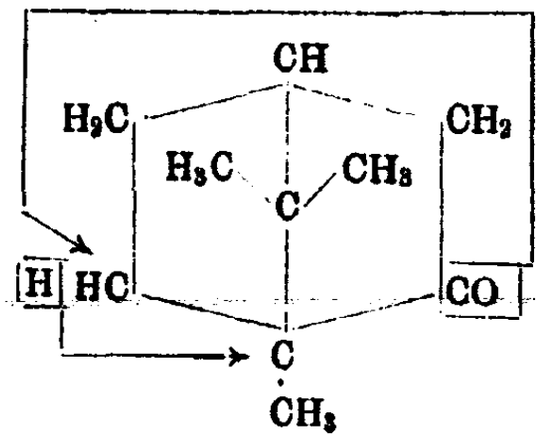
In einer vor wenigen Wochen veröffentlichten Mittheilung[1]) führt Hr. J. Bredt aus, dass er aus seiner Campherformel schon vor einiger

---

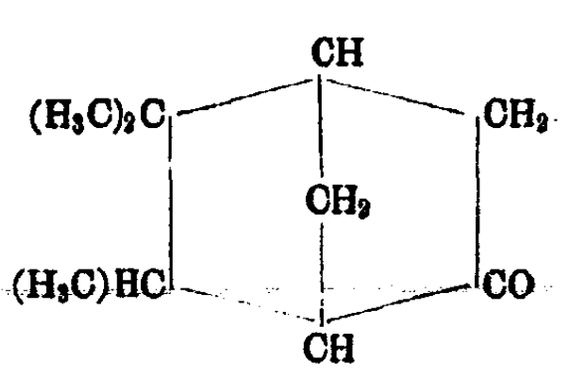
[1]) Ann. d. Chem. 289, 15.

Zeit dieselbe Formel für Campholensäure hergeleitet habe, welche sich aus der von mir aufgestellten Campherformel ergebe, und dass aus diesem Grunde die Argumente, welche sich nach meiner Auffassung aus der Bildung von Campholennitril aus Campheroxim für meine Campherformel ergeben, hinfällig seien.

Die von Hrn. J. Bredt und mir aufgestellten Campherformeln sind, wenn man sie in analoger Weise schreibt, die folgenden:

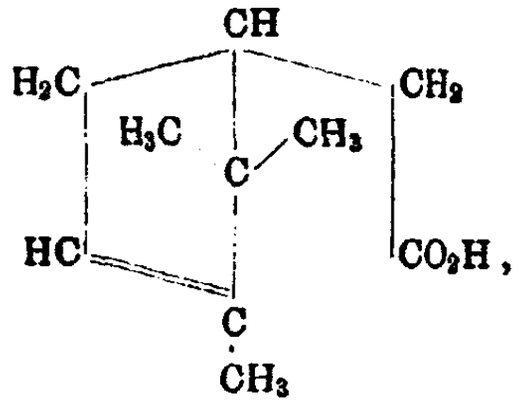


Bredt



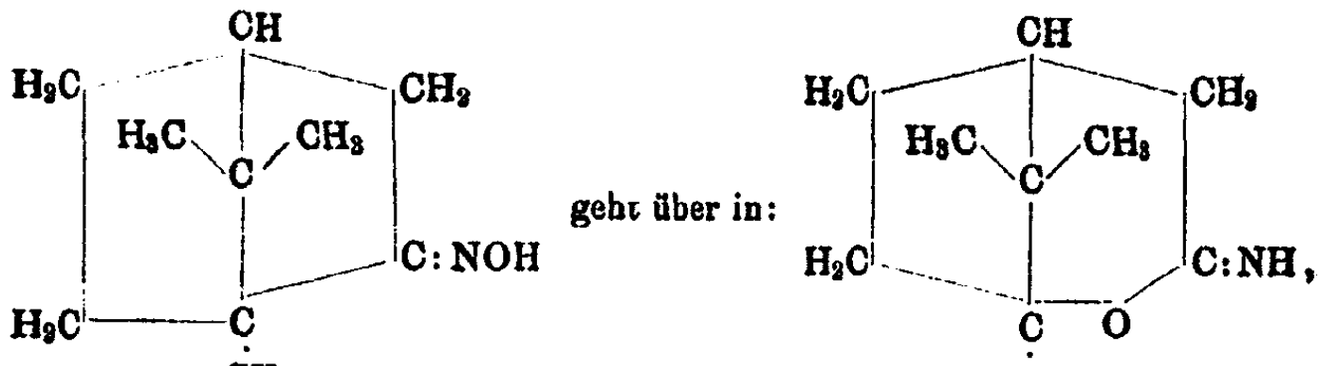
Tiemann.

Ein Blick auf diese Formeln genügt, um die Unterschiede beider einzusehen. Man gelangt von der Bredt'schen Formel zu der meinigen, wenn man darin die CO-Gruppe und 1 Wasserstoffatom in den durch die Pfeile angedeuteten Richtungen verschiebt. Es ist ferner ohne Weiteres klar, dass sich aus der einen oder anderen Formel für Campholensäure dieselbe Formel:



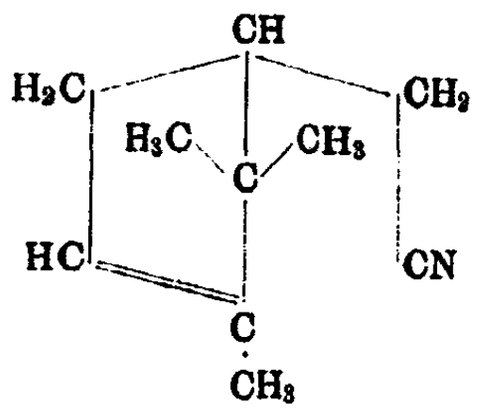
welche ich absichtlich im Styl der Bredt'schen Campherformel schreibe, ergiebt, wenn man das Ketoncarbonyl des Camphers nicht von dem benachbarten Methylen, sondern von dem anderen damit verbundenen Kohlenstoffatom trennt und die Aethylenbindung der Campholensäure zwischen der Gruppe C und einem benachbarten, mit Wasserstoff ver-
CH3
bundenen Kohlenstoffatom annimmt. Eine ganz andere Frage aber ist, ob die von Bredt gegebene Interpretation des Uebergangs vom Campheroxim in Campholennitril der Kritik Stand hält.

Hr. J. Bredt nimmt an, dass sich bei diesem Uebergange die Atome des Campheroxims nach Art der Beckmann'schen Umlagerungen im Sinne der folgenden Formeln verschieben:



geht über in:

aus welchem hypothetischen Zwischenkörper durch Wasserabspaltung sodann Campholennitril



entstehen soll.

Dazu habe ich zu bemerken: Die Beckmann'schen Umlagerungen erfolgen im Sinne der folgenden Formeln:

$$R.\underset{\ddot{N}OH}{C}.R^I \quad \text{geht über in} \quad R.CO.NH.R^I$$

oder in $R.NH.CO.R^I$

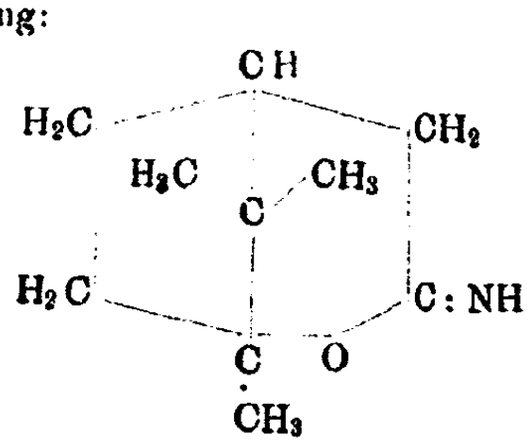
Die von Bredt angenommene Atomverschiebung würde dagegen, in gleicher Weise formulirt, durch die nachstehenden Formeln zum Ausdruck zu bringen sein:

$$R.\underset{\ddot{N}OH}{C}.R^I \quad \text{geht über in:} \quad R.\underset{\ddot{N}H}{OC}.R^I,$$

oder in: $R\underset{\ddot{N}H}{C}.O.R^I$.

Der von Bredt angenommene Zwischenkörper hat also mit den Beckmann'schen Umlagerungen nichts zu thun, und es ist meines Wissens kein chemischer Process bekannt, bei welchem eine Atomverschiebung stattfindet, wie sie Bredt bei der Bildung seines hypothetischen Zwischenproductes voraussetzt. Andrerseits lässt sich aus bekannten Analogien schliessen, in welcher Weise ein solcher Zwischenkörper, wenn er entstände, unter der Einwirkung von Säuren zerfallen würde.

Die Verbindung:



wäre ein Lacton, in welchem der Sauerstoff des Carbonyls durch die Imidgruppe ersetzt ist.

Es ist allgemein bekannt, dass eine so gebundene Imidgruppe nur äusserst lose haftet und, sobald Wasser hinzutritt, als Ammoniak abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt wird.

Ich brauche zum Beleg des soeben Gesagten nur an die durch Wasser mit grösster Leichtigkeit zu bewirkende Zerlegung der nach der Formel $RC\overset{NH}{\diagup\!\!\diagdown}OC_2H_5$ zusammengesetzten Imidoäther in Ammoniak und Säureester, $RCOOC_2H_5$, zu erinnern. Ich habe vor einiger Zeit gezeigt, dass Campheroxim durch salpetrige Säure in Campherimin, $C_8H_{14}<\overset{CH_2}{\underset{C:NH}{\cdot}}$, übergeführt werden kann. Auch in dieser Verbindung haftet die Imidgruppe so lose, dass alsbald unter Ammoniakabspaltung Zersetzung eintritt, wenn man die Base aus ihren Salzen in Freiheit setzt. Ich habe mich überzeugt, dass andere Oxime in ähnlicher Weise durch salpetrige Säure zu Iminen zu reduciren sind; in der Regel ist aber die Imidgruppe in den Reactionsproducten so lose gebunden, dass die gebildeten Imine als solche nicht zu fassen sind. Der hypothetische Zwischenkörper von Bredt sollte, da er bei Anwesenheit von Wasser entsteht, ein Lacton, nicht aber ein Nitril liefern. Die von J. Bredt versuchte Interpretation der Bildung von Campholennitril aus Campheroxim ist daher als eine in jeder Beziehung verfehlte zu bezeichnen.

Wer die Umwandlung von Campheroxim in Campholennitril studirt, gelangt dadurch alsbald zu der Ueberzeugung, dass er es dabei mit einem dem Uebergang von Aldoximen in Nitrile genau analog verlaufenden Vorgang zu thun hat. Diesem Sachverhalt tragen die von mir zur Kennzeichnung dieses Ueberganges benutzten Formeln Rechnung:

geht über in

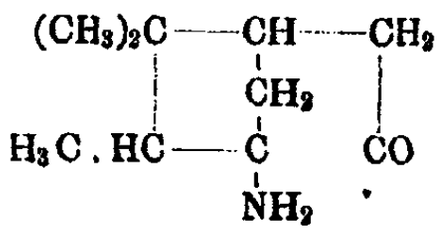
d. h. in das noch hypothetische Campholenaldoxim, welches ebenso wie andere Aldoxime unter Wasserabspaltung ein Nitril liefert. Dass die Wanderung des Wasserstoffs immer nur von einem Kohlenstoffatom an ein benachbartes erfolgen kann, braucht nicht besonders betont zu werden. Ich bin daher nach wie vor der Ueberzeugung, dass bei der Umwandlung von Campheroxim in Campholennitril die Gruppe C:NOH sich von einem benachbarten, Wasserstoff tragenden Kohlenstoffatom trennt.

Uebrigens zwingen, abgesehen von der Umwandlung des Campheroxims in Campholennitril, noch mehrere andere gewichtige Gründe dazu, die Bredt'sche Campherformel so umzugestalten, wie ich es gethan habe.

Ich will davon noch die folgenden anführen:

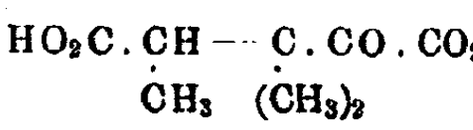
Die Sprengung des Campherringes bei der Bildung von Campholennitril aus Campheroxim geschieht mit grosser Leichtigkeit. Andererseits gehen, wie dies bereits die ohne jede Schwierigkeit zu bewirkende Umwandlung der Campholensäuren in Dihydrocampholenolacton ersehen lässt, die Glieder der Campholenreihe unschwer in Verbindungen zurück, welche im Molekül einen Doppelring wie der Campher enthalten.

Man darf annehmen, dass der eine Campherring sich bei den erwähnten Uebergängen an derselben Stelle öffnet und schliesst, zumal, wenn dabei eine Verbindung mit typischen Eigenschaften der Campherderivate entsteht. Das ist aber bei der Bildung des Isoaminocamphers



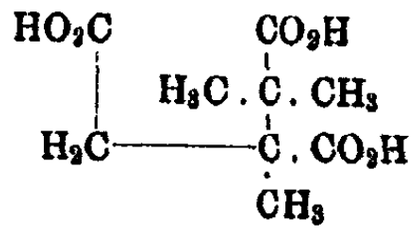
aus den Nitrilen und Amiden der isomeren Campholensäuren der Fall. Abgesehen von der leichten Abspaltbarkeit von Ammoniak aus dem Isoaminocampher ist dieser von dem isomeren, aus Isonitrosocampher dargestellten Aminocampher kaum zu unterscheiden. Die Bildung des Isoaminocamphers ist mit der Bredt'schen Formel nicht vereinbar.

Die von Balbiano durch Oxydation der Camphersäure erhaltene und von F. Mahla und mir noch weiter charakterisirte Trimethylpentanondisäure

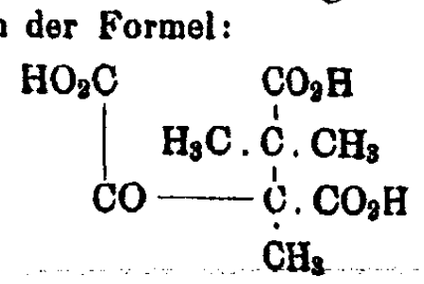


ist auch ein Oxydationsproduct der Camphoronsäure und kann als Camphoronsäure aufgefasst werden, in welcher eine Carboxylgruppe und ein Wasserstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind.

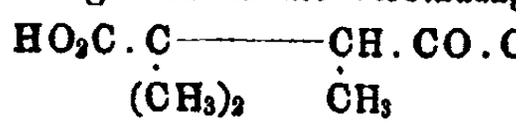
Aus der Bredt'schen Campherformel leitet sich für die Camphoronsäure die Formel:



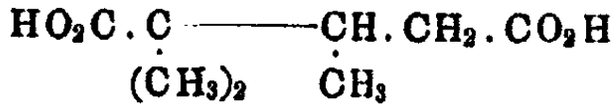
her. Es ist im hohen Grade unwahrscheinlich, aber nicht völlig ausgeschlossen, dass eine solche Verbindung durch Chamäleonlösung zu einer Verbindung von der Formel:



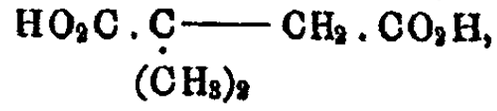
oxydirt wird. Eine so constituirte Ketonsäure, welche eine Carboxylgruppe zum Ketoncarbonyl in β-Stellung enthält, würde aber unter Kohlensäureabspaltung leicht in die Verbindung:



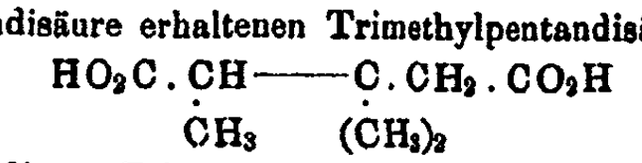
d.h. eine Ketondicarbonsäure von der Bruttoformel der Balbiano'schen Trimethylpentanondisäure übergehen. Eine Säure von der soeben angeführten Formel würde ferner, wenn man darin das Ketoncarbonyl zu einer Methylengruppe reducirt, eine Trimethylpentandisäure von der Formel:



liefern. Eine solche Säure kann bei der Oxydation wohl Dimethylmalonsäure, nicht aber asymmetrische Dimethylbernsteinsäure,



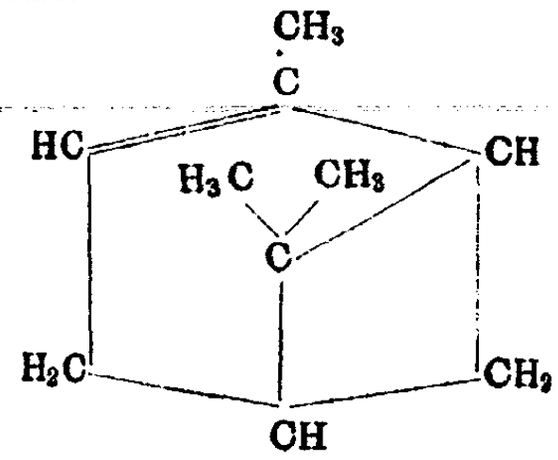
liefern, welche aus der durch Reduction der Balbiano'schen Trimethylpentanondisäure erhaltenen Trimethylpentandisäure



entsteht. Aus diesen Erläuterungen ergiebt sich, dass auch die Constitution und die Umwandlungen der Balbiano'schen Trimethylpentanondisäure mit der Bredt'schen Campherformel nicht in Einklang zu bringen sind.

In einer in diesem Hefte der Berichte abgedruckten Mittheilung hat Hr. A. v. Baeyer die von O. Wallach einerseits, und von Fr. W. Semmler, R. Schmidt und mir andererseits nachgewiesene Con-

stitution des Terpineols, sowie die von Fr. W. Semmler und mir nachgewiesene Constitution der Verbindungen der Carvongruppe und des Limonens als richtig anerkannt und alsdann betont, dass dadurch die von ihm gegen das Zutreffen der van 't Hoff-Le Bel'schen Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom auf cyclische organische Verbindungen vorgebrachten Gründe hinfällig geworden sind. Er ist indessen mit Semmler und mir nicht gleicher Ansicht darüber, inwieweit die Arbeiten von G. Wagner dazu beigetragen haben, diese Erkenntniss herbeizuführen. G. Wagner hat die nunmehr als richtig nachgewiesenen Formeln des Terpineols, Carvons, Limonens aus Umwandlungen des Pinens abgeleitet, für welches er die Formel:



aufgestellt hat. Semmler und ich haben die Speculationen von G. Wagner als experimentell unbegründet bezeichnet, weil unsere Untersuchungen uns zu einer durchaus verschiedenen Auffassung von der Constitution des Pinens geführt haben.

A. v. Baeyer sucht nun zunächst darzuthun, dass Caron, Limonen, Terpineol, Pinen, Nitrosopinen und Isocarvoxim einer natürlichen Familie angehören, weil sie alle unter gewissen, von ihm genau ermittelten Bedingungen in Hydrochlorcarvoxim übergehen. Er ist durch diese Versuche zu der Ansicht geführt worden, dass die von G. Wagner für das Pinen aufgestellte Formel die richtige ist und findet diese Ansicht durch die Ergebnisse gestützt, welche ihm Aboxydationsversuche des Pinens geliefert haben.

Er hat bei der Oxydation des Pinens mit Chamäleonlösung unter den von Semmler und mir angegebenen Bedingungen als Product ein zähflüssiges, saures Oel erhalten, welches den von uns beobachteten Siedepunkt zeigt. Es ist ihm gelungen, aus diesem Oel eine krystallisirende, bei 103—105° schmelzende Ketonsäure, die α-Pinonsäure, von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zu isoliren, welche durch alkalische Bromlösung unter Bromoformabspaltung in eine zweibasische, bei 101—102.5° schmelzende Säure, welche er Pinsäure nennt, abgebaut wird. Aus dem chemischen Verhalten beider Säuren geht hervor, dass dieselben wesentlich anders constituirt sind wie Isoketo-

camphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure u. s. f., d. h. diejenigen Verbindungen, welche Semmler und ich durch weitere Oxydation der zähflüssigen Pinonsäure dargestellt haben.

Dazu bemerke ich Folgendes:

Unter den von Hrn. A. v. Baeyer als Glieder einer natürlichen Familie angesprochenen Verbindungen befinden sich solche, welche wie Terpineol und Limonen unzweifelhaft nur einen einfachen sechsgliedrigen Atomring enthalten und andere, in denen Hr. v. Baeyer wie im Caron und Pinen einen Doppelring annimmt. Im Caron sind nach A. v. Baeyer's Meinung ein sechsgliedriger und ein dreigliedriger Ring und im Pinen ein sechsgliedriger und ein viergliedriger Ring mit einander vereint, während Semmler und ich im Pinen einen Doppelring von je fünf Gliedern annehmen.

Bei dem Uebergang des Carons und Pinens in Hydrochlorcarvoxim wird nach A. v. Baeyer's Ansicht der eine Ring geöffnet. Dieser Vorgang ist meines Erachtens ebenso merkwürdig und nicht leichter zu erklären, wie das Oeffnen des einen fünfgliedrigen Ringes und die Erweiterung des zweiten zu einem sechsgliedrigen Ring, welche Semmler und ich gezwungen sind, bei der Umwandlung von Pinen in Hydrochlorcarvoxim anzunehmen. Uns erscheint daher diese Umwandlung ein analoger Vorgang wie die Ueberführung von Pinen in Terpinhydrat zu sein, welchem gegenüber der leichte Uebergang von Pinen in Borneol immer wieder in Betracht zu ziehen ist.

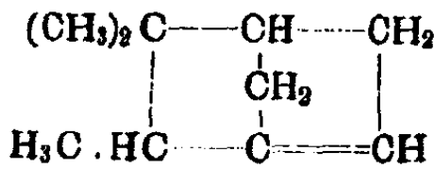
Aus den von A. v. Baeyer mit dem Pinen angestellten Oxydationsversuchen ergiebt sich, dass die zähflüssige, nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzte Ketonsäure, welche Semmler und ich als Pinonsäure bezeichnet haben, keine einheitliche chemische Verbindung ist, sondern ausser der eigentlichen Pinonsäure, welche bei weiterem Abbau Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure u. s. w. liefert, eine isomere Ketonsäure, nämlich die von A. v. Baeyer isolirte, krystallisirte α-Pinonsäure enthält.

Wenn man nur die chemische Natur der von A. v. Baeyer aus dem Pinen dargestellten Verbindungen auf der einen Seite und der von Semmler und mir aus demselben Ausgangsmaterial erhaltenen Körper auf der anderen Seite in Betracht zieht, so geräth man zunächst in Zweifel darüber, ob die einen wie die anderen aus ein und demselben Kohlenwasserstoff entstehen können.

Anders aber gestaltet sich das Urtheil, wenn man den Bildungsbedingungen der einzelnen Substanzen nachgeht, denn es ist nicht zweifelhaft, dass Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure u. s. f., d. h. die Abbauproducte der α-Campholensäure in erheblichen Mengen erhalten werden, wenn man das erste Oxydationsproduct des Pinens, die flüssige Pinonsäure, nach den von Semmler und mir

gegebenen Vorschriften weiter abbaut. Ich hebe besonders hervor, dass wir bei Verarbeitung grösserer Mengen von Pinen auf Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure u. s. f., um dem Einwand möglicher Atomverschiebungen in Folge starker Temperatursteigerungen zu begegnen, auch die rohe, nicht destillirte Pinonsäure direct weiter oxydirt haben.

Solange daher der Nachweis nicht erbracht ist, dass auch unter diesen Umständen Atomverschiebungen eintreten, ergiebt sich aus der unter gleichen Bedingungen erfolgenden Bildung der nämlichen Verbindungen einerseits aus Pinen und andrerseits aus α-Campholensäure nach wie vor mit voller Berechtigung der Schluss, dass in den Molekülen des Pinens sowie der α-Campholensäure und daher auch des Camphers die Atome in gleichartiger Weise angeordnet sind und dass demgemäss dem Pinen die von uns aufgestellte Formel:



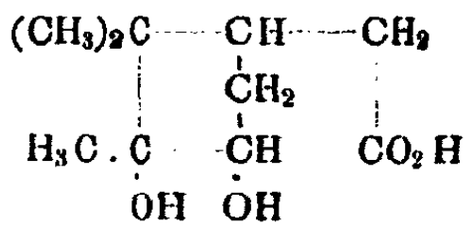
zukommt.

Da ausser den von Semmler und mir als Abbauproducte des Pinens nachgewiesenen krystallisirten Verbindungen: Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure u. s. f., bei ein und derselben Operation, wie A. von Baeyer's Versuche ersehen lassen, in der krystallisirten α-Pinonsäure eine Verbindung von wesentlich verschiedener chemischer Constitution entsteht, so muss allerdings vor der Bildung dieser oder der zuerst erwähnten Abbauproducte unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen eine theilweise Umlagerung entweder des Pinens oder eines ersten Oxydationsproductes desselben stattfinden.

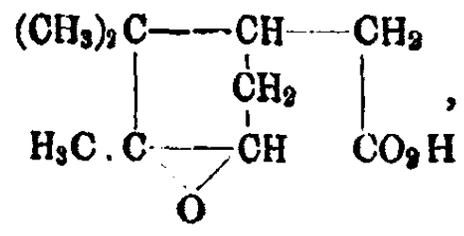
Der Schlüssel für die Aufklärung des Sachverhalts ergiebt sich vielleicht aus der folgenden, neuerdings von mir gemachten Beobachtung:

Wenn man die bei 144° schmelzende α-Dioxydihydrocampholensäure trocken destillirt, so spaltet sich Wasser ab und es entsteht eine nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzte, zähflüssige Ketonsäure, welche den Siedepunkt und alle übrigen Eigenschaften der von Semmler und mir dargestellten Pinonsäure zeigt und voraussichtlich ebenfalls ein Gemenge isomerer Pinonsäuren ist.

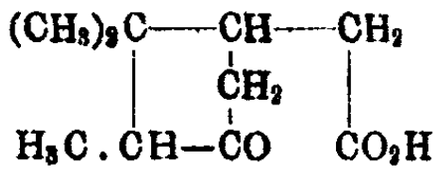
Die Bildung derselben wird durch die folgenden Schemata veranschaulicht:



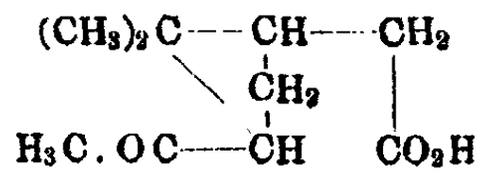
liefert zunächst



welche Verbindung sich in bekannter Weise und je nachdem das äthylenoxydartig gebundene Sauerstoffatom sich nach der einen oder anderen Seite verschiebt, zu:

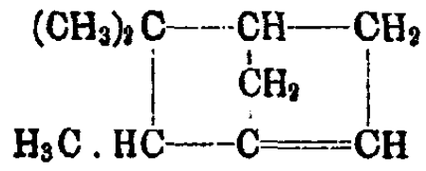


oder

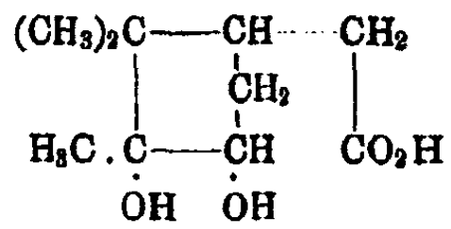


d. h. einer Ketonsäure entweder von der von Semmler und mir für Pinonsäure aufgestellten Formel oder zu einer zweiten isomeren Ketonsäure, welcher die von A. v. Baeyer für die α-Pinonsäure angenommene Formel zukommt, oder zu beiden umlagert.

Nach Feststellung der Thatsache, dass die bei 144° schmelzende α-Dioxydihydrocampholensäure bei der trockenen Destillation eine flüssige nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzte Ketonsäure von gleichen Eigenschaften wie die von Semmler und mir aus Pinen gewonnene flüssige Pinonsäure liefert, muss, wie ohne Weiteres einleuchtet, mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass das Pinen:



bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zunächst in eine Dioxysäure von der chemischen Structur der α-Dioxydihydrocampholensäure



übergeht, bezw. dass eine solche Säure neben Pinonsäure unter den Oxydationsproducten des Pinens auftritt und bei der Destillation ein Gemenge isomerer Pinonsäuren liefert.

Auch erscheint es keineswegs ausgeschlossen, dass eine labile Stereoisomere der α-Dioxydihydrocampholensäure die oben erwähnten oder ähnliche Umlagerungen bereits beim Erhitzen ihrer Salzlösungen erleidet.

Die Isolirung der α-Pinonsäure durch A. v. Baeyer bietet meines Erachtens das grösste Interesse dar, weil ihr weiteres Studium die

Entwirrung der soeben erwähnten, nicht ganz einfachen Verhältnisse wesentlich erleichtern dürfte.

Ich bemühe mich zur Zeit, die Pinonsäure zu isoliren, welche beim Abbau Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure u. s. f. liefert, und auch die einzelnen Bestandtheile, welche sich in dem durch Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanganat erhaltenen, nicht destillirten flüssigen Säuregemenge vorfinden, von einander zu trennen.

Sobald diese Versuche bestimmte Ergebnisse geliefert haben, werde ich dieselben ebenso wie die von Semmler und mir ausgeführte Pinenuntersuchung mit allen experimentellen Einzelheiten veröffentlichen.

Ich begrüsse es mit Freuden, dass auch Hr. v. Baeyer eine Untersuchung begonnen hat, welche auf die Aufklärung der chemischen Constitution des Pinens abzielt.

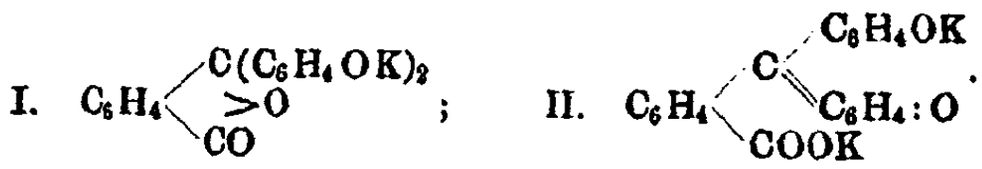
---

24. A. Bistrzycki und K. Nencki: Notiz zur Constitution der Phenolphtaleïn-Alkalisalze.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Die jüngst erschienenen Mittheilungen von R. und H. Meyer[1]) und von Herzig und H. Meyer[2]) veranlassen uns, über einen Versuch zu berichten, den wir schon vor mehr als Jahresfrist angestellt haben, jedoch erst im Zusammenhange mit anderen ähnlichen Versuchen veröffentlichen wollten.

Aehnlich wie R. und H. Meyer das Hydrochinonphtaleïn und Fluoresceïn, haben wir das Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung benzoylirt, doch geleitet von einer etwas anderen Erwägung: Bekanntlich haben Berathsen[3]) und Dehnst[4]) die Vermuthung ausgesprochen, dass die Alkalisalze des Phenolphtaleïns nicht die ihnen früher zugeschriebene Formel I, sondern die Formel II besitzen:

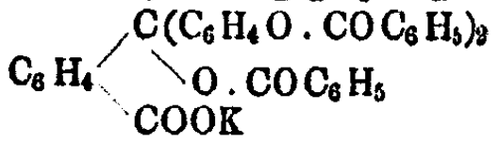


Diese Ansicht erhielt durch P. Friedländer[5]) eine starke Stütze, welcher beobachtete, dass das Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung, entsprechend der Formel II, ein Oxim liefern kann. Wir glaubten

---

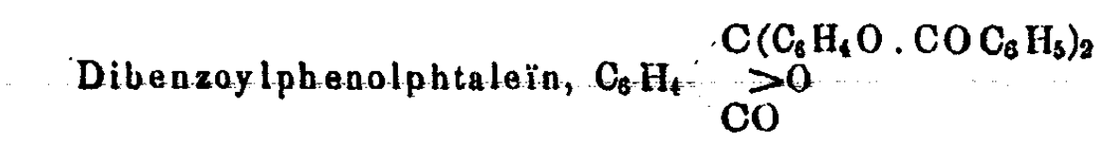
[1]) Diese Berichte 28, 2962. [2]) l. c. 28, 3258.
[3]) Chemiker-Zeitung 16 (1892), 1957. [4]) l. c. 17 (1893), 654.
[5]) Diese Berichte 26, 172. Ganz neuerdings ist die Constitution des Oxims wieder zweifelhaft geworden; vergl. Herzig und H. Meyer, a. a. O.

nun, durch Benzoyliren des Phenolphtaleïns bei Gegenwart von überschüssigem Alkali (nach Schotten) eine Entscheidung zwischen den Formeln I und II treffen zu können. Es war zu erwarten, dass eine nach I constituirte Verbindung ein in verdünnten wässrigen Alkalien unlösliches Dibenzoylderivat, ein nach II gebauter Körper ein alkalilösliches Monobenzoylderivat liefern würde. Möglich, wenn auch weniger wahrscheinlich, war ferner, dass, der Formel I entsprechend, der Anhydridring gesprengt und ein alkalilösliches Tribenzoylderivat,



, gebildet würde.

Der Versuch ergab das Entstehen von



Dibenzoylphenolphtaleïn,

Fügt man zu einer gut gekühlten, filtrirten Lösung von 3.2 g Phenolphtaleïn (1 Mol.) und 5 g Kaliumhydroxyd (9 Mol.) in 70 ccm Wasser unter stetem Schütteln 5.6 g Benzoylchlorid (4 Mol.), so entsteht ein weisser Niederschlag (3.5 g), ohne dass die rothe Lösung entfärbt wird. Derselbe wurde abfiltrirt, mit verdünnter Kalilauge, in der er unlöslich ist, fein zerrieben, ausgewaschen, mit starkem Alkohol zweimal ausgekocht und aus heissem Benzol unter Zusatz von wenig Ligroïn umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung bildet feine, kleine, farblose Prismen, welche Krystallbenzol enthalten und im Vacuum über Paraffin[1]) oder beim Trocknen bei erhöhter Temperatur verwittern. Benzolfrei schmilzt die Substanz bei 169°. Sie ist leicht in Aceton, Benzol und in heissem Eisessig, schwer selbst in heissem Alkohol löslich, fast unlöslich in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{22}O_6$.

Procente:	C 77.57,	H 4.18.
Gef. »	» 77.66,	» 4.25.

Ein Monobenzoylderivat, $C_{27}H_{18}O_5$, würde 76.78 pCt. Kohlenstoff und 4.27 pCt. Wasserstoff, ein Tribenzoylderivat, $C_{41}H_{28}O_8$, 75.92 pCt. Kohlenstoff und 4.32 pCt. Wasserstoff enthalten. Beide sollten, dem Obigen zufolge, in Alkali löslich sein.

Demnach hat das Phenolphtaleïn hier auch in der alkalischen Lösung nach der alten Formel I reagirt, analog den erwähnten Beobachtungen von R. und H. Meyer beim Fluoresceïn.

Ueber einige ähnliche Acylirungen soll später berichtet werden.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

[1]) Liebermann, diese Berichte 12, 1294.

25. P. Walden: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

(Eingegangen am 13. Januar).

Beim Aufbau stereochemischer Gebilde mittels der Laboratoriumssynthese gelangen wir bekanntlich fast ausschliesslich nur zu den racemischen Formen; erst unter Anwendung der von Pasteur entdeckten drei klassischen Methoden der Spaltung vermögen wir diese racemischen, optisch inactiven Individuen in die optischen Antipoden zu zergliedern. Die enorme Tragweite dieser Spaltungsmethoden wird am besten illustrirt, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass bisher mittels der (1848 vorgeschlagenen) Krystallisation der Doppelsalze zwei Säuren, mit Hülfe der (1853 zuerst angewandten) Combination mit activen Basen siebzehn Säuren und vice versa mit activen Säuren 9 Basen activirt worden sind, dass schliesslich durch die auswählende Lebensthätigkeit von Mikroorganismen (seit 1858) bisher 10 Säure- und 11 Alkoholindividuen, sowie ein Vertreter des fünfwerthigen asymmetrischen Stickstoffs und 7 Glucoside u. a. in activer Form haben gewonnen werden können. Direct kommen die optisch activen Formen nur im Organismus der Pflanzen und Thiere vor, jedoch liefert diese Quelle meist nur das eine der optischen Isomeren. Wollte man nun aus dieser natürlich vorkommenden Modification ihren optischen Antipoden gewinnen, so verfügen wir zur Zeit über keine anderen Methoden, als wiederum die berühmten Pasteur'schen, d. h. — nach vorausgegangener Racemisirung der gegebenen einen Modification — die Spaltung der racemischen Verbindung nach einer der drei Methoden; indessen ist die Racemisirung nicht immer und nicht glatt durchführbar, und auch die nachherige Spaltung bietet oft erhebliche Schwierigkeiten. Eine directe Ueberführung — ohne vorausgegangene Inactivirung — des einen activen Isomeren in seinen optischen Antipoden ist bisher nicht bekannt, selbst für die allereinfachsten Fälle von der Theorie garnicht vorgesehen. Im Nachstehenden will ich eine solche Methode kurz beschreiben, wie sie aus meinen bisher publicirten Versuchen über optisch active Halogenverbindungen sich ergeben hat.

In meiner letzten Mittheilung [1]) hatte ich den Nachweis erbracht, dass es möglich ist, ausgehend von dem Asparagin, durch directe Einwirkung von Brom und Stickoxyd eine *l*-Brombernsteinsäure, dagegen — nach geschehener Umwandlung in Aepfelsäure — durch Phosphorpentabromid eine *d*-Brombernsteinsäure zu gewinnen, d. h. aus ein und demselben Körper bald den einen, bald den andern optischen Antipoden darzustellen. Da die Darstellung der *l*-Brombern-

[1]) Diese Berichte 28, 2766 ff.

steinsäure aus Asparagin in zwei Etappen geschah, andererseits dem Asparagin ja immerhin noch eine complicirtere Constitution zugeschrieben werden kann, so habe ich, um ganz einwandfrei vorzugehen, die *l*-Brombernsteinsäure aus der gewöhnlichen Asparaginsäure direct hergestellt: je 30 g Asparaginsäure wurden gelöst in verdünnter Schwefelsäure (50 ccm Wasser + 20 g conc. Schwefelsäure), dazu wurden 35 g Kaliumbromid in gesättigter Lösung gegeben und nunmehr 35 g Brom (und nach 2 Stunden weitere 15 g) hinzugefügt; in die klare gelbbraune Lösung wurde während 4 Stunden Stickoxyd eingeleitet, wobei alles Erwärmen vermieden wurde — schon nach 3 Stunden ist keine nennenswerthe Stickstoffausscheidung wahrzunehmen, während im Kolben allmählich eine krystallinische Ausscheidung Platz gegriffen hat; die von diesen Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde erst mit Benzol geschüttelt (behufs Entfernung des überschüssigen Broms) und dann mit Aether extrahirt. Sowohl die erwähnten Krystallabscheidungen, wie die eingedunsteten Aetherextracte stellen nahezu reine *l*-Brombernsteinsäure in einer Menge von 37 g, d. h. 86 pCt. Ausbeute dar. —

Dass auch die *l*-Chlorbernsteinsäure in nahezu theoretischer Ausbeute und bei Ausschluss aller äusseren Wärmezufuhr entsteht, soll durch den nachstehenden Versuch illustrirt werden: 36 g Asparaginsäure wurden in 35 ccm concentrirter Salzsäure und 35 ccm Wasser gelöst, die Lösung in der Kälte mit Chlorgas gesättigt und nunmehr gleichzeitig Chlor und Stickoxyd getrennt in die Flüssigkeit eingeleitet: die Reaction (Stickstoffausscheidung) beginnt sofort, bald treten wie oben krystallinische Ausscheidungen auf, deren Menge zunimmt, und nach etwa 4 Stunden des Einleitens kann die Umsetzung als vollkommen beendet bezeichnet werden; nach dem Extrahiren der Masse mit absolutem Aether und Eindunsten wurden 40 g weisser *l*-Chlorbernsteinsäure erhalten, während theoretisch 41 g resultiren müssen.

Ueber die Mengenverhältnisse, wie sie bei der die optischen Antipoden liefernden Reaction mit Phosphorpentabromid und -chlorid auftreten, habe ich schon früher [1]) Angaben gemacht: so wurden aus Aepfelsäuredimethylester etwa 70 pCt. des *d*-Brombernsteinsäuredimethylesters und 70 pCt. des *d*-Chlorbernsteinsäuredimethylesters gewonnen; auch hier verlaufen die Umsetzungen bei niedrigeren Temperaturen, indem sowohl der eine wie der andere Ester mit den entsprechenden Eigenschaften sowohl beim Erhitzen bis auf den Siedepunkt des Chloroforms, als auch beim Abkühlen der Reactionsmasse auf 20—30° erhalten werden.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, dass sowohl die Reaction, welche zu den Linksisomeren, auch auch die zu den Rechtsantipoden

---

[1]) Diese Berichte 28, 1290 ff.; 26, 214 ff.

führende Reaction einfach verlaufen; um alle gewaltsamen Eingriffe in die Lagenverhältnisse der Atome, um alle Aenderungen ihrer gegenseitigen Stellung nach Möglichkeit zu eliminiren und einzuschränken, sind alle Reactionen bei niederen Temperaturen vollführt worden, andererseits hat ja gerade das Arbeiten bei höheren Temperaturen meinen Vorgängern nur die racemischen Formen geliefert. Da nun trotz alledem die beiden optischen Antipoden aus ein und demselben activen Ausgangsmaterial erhalten wurden, so musste ohne weiteres die Frage aufgeworfen werden: entsprechen nun wirklich die beiden Rechts- und Linksisomeren der Halogenbernsteinsäuren der einen ursprünglichen Aepfelsäure, wenn nicht, von welcher Aepfelsäure leitet sich dann die Rechts- und von welcher die Links-Halogenbernsteinsäure ab?

Behufs Lösung dieser Fragen galt es, die Rückverwandlung der Brom- bezw. Chlorbernsteinsäure in Aepfelsäure zu vollführen. Der Ersatz der Halogene (mittels feuchten Silberoxyds) durch Hydroxyl scheint eine so einfache Manipulation und so allgemein anwendbar zu sein, und doch habe ich, selbst an diesen verhältnissmässig einfachen Verbindungen, erst nach vielen Mühen und Abänderungen das gewünschte Ziel erreichen können. Die negativ verlaufenen Versuche seien nur ganz kurz erwähnt: Wiederholt wurde *d*-Chlorbernsteinsäure in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Silberoxyd von 1 bis zu 4 Stunden bis zum Sieden erhitzt und von dem schwärzlichen Niederschlag filtrirt, das Filtrat, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, ergab nur wenige Gramme theils chorhaltiger, theils fumarsäurehaltiger, schmieriger Producte, während aus dem erwähnten schwarzen Niederschlag unzersetzte Chlorbernsteinsäure zurückgewonnen wurde; wurde dieselbe active Chlorbernsteinsäure mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat und der fünffachen Menge Wasser während 5—7 Stunden auf dem Asbestteller gekocht, so resultirte viel Fumarsäure und die eingeengte Reactionsmasse war optisch inactiv. Wird, statt der freien Säure, der *d*-Chlorbernsteinsäuredimethylester angewandt, so lieferte das Kochen mit entwässertem Kaliumacetat in absolutem Alkohol oder in Eisessiglösung in überwiegender Menge reinen Fumarsäuredimethylester und nur Säuren des höher siedenden Acetyläpfelsäuredimethylesters, beim Kochen mit Silberacetat in Benzollösung resultirte nahezu quantitativ der unveränderte *d*-Chlorbernsteinsäureester; wurde der *d*-Brombernsteinsäuredimethylester mit Silberacetat (das nicht getrocknet, sondern nur mit Methylalkohol eben ausgewaschen war) in Methylalkohol, bezw. Benzol mehrere Stunden gekocht, so ergab die Fractionirung wiederum nur den unzersetzten *d*-Brombernsteinsäuredimethylester.

Umwandlung der *l*-Brombernsteinsäure in *l*-Aepfelsäure: 20 g der *l*-Brombernsteinsäure wurden in 100 ccm Wasser

mit 45 g frisch gefällten Silberoxyds zusammengebracht; sofort tritt eine an der Bildung weisser und gelblicher Verbindungen erkennbare Reaction ein; nach 1 stündigem Erwärmen wurde filtrirt und der Rückstand 5 mal mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer wurden vereinigt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das vom Schwefelsilber abgeschiedene Filtrat ergab beim Eindampfen ca. 10 g unreiner *l*-Aepfelsäure. Behufs besserer Identificirung derselben und Reinigung von unzersetzter, ebenfalls linksdrehender Brombernsteinsäure wurden die 10 g mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt und der gebildete unreine Methylester durch Digeriren mit Acetylchlorid in den hoch siedenden Acetyläpfelsäuredimethylester verwandelt; nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natronsulfat wurde fractionirt destillirt, wobei die am höchsten übergehende Fraction den gewünschten Körper darstellen musste: es wurde ein bei 130—140° (Druck 15 mm) überdestillirender Antheil erhalten, welcher vollständig halogenfrei, daher auch frei von etwaigem *l*-Brombernsteinsäureester war, beim Stehen Krystalle von Fumarsäuredimethylester abschied und im 100 mm-Rohr eine Linksdrehung $\alpha_D = -12^0$ aufwies, während der ganz reine Acetyläpfelsäuredimethylester $\alpha_D = -27.45^0$ besitzt. Wegen der geringen Menge des Products und weil ein anderer Verlauf der Reaction nicht gut denkbar ist, habe ich eine Reindarstellung durch weitere Fractionirung für überflüssig gehalten. Das Vorzeichen der Drehung dieses erhaltenen (unreinen) Acetyläpfelsäuredimethylesters beweist, dass die *l*-Brombernsteinsäure und (wegen ihrer Gleichheit) die *l*-Chlorbernsteinsäure der gewöhnlichen *l*-Aepfelsäure entsprechen.

Umwandlung der *d*-Chlorbernsteinsäure in *d*-Aepfelsäure: 18 g der aus *l*-Aepfelsäure durch Phosphorpentachlorid erhaltenen *d*-Chlorbernsteinsäure wurden in 150 ccm Wasser gelöst und mit Kaliumcarbonatlösung neutralisirt; dazu wurden 30 g Silbernitrat in Lösung gegeben und die ca. 300 ccm repräsentirende Flüssigkeit mit dem sofort gebildeten weissen Niederschlag während 6 Stunden unter Ernenern des verdampften Wassers gekocht; anfangs (ca. $^1/_4$ Stunde lang) ist ein Schäumen (bezw. eine Gasausscheidung) bemerkbar und der Niederschlag geht allmählich aus Weiss in Chocoladenbraun bis Dunkelbraun über; nach dem Filtriren und Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser wurde das Filtrat und Waschwasser vereinigt, mit Natronhydrat neutralisirt und mit einer Lösung von 50 g Bleiacetat heiss gefällt. Der charakteristische Niederschlag des äpfelsauren Bleis wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und alsdann, unter Wasser suspendirt, während 4 Stunden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt; das vom Bleisulfid getrennte Filtrat ergab beim Eindampfen 8 g, d. h. 50 pCt. von der theoretischen Menge,

Aepfelsäure. Ihre Drehung betrug in Acetonlösung: c = 16, l = 200, α_D = +1.67°, d. h.

$$[\alpha]_D = +5.2°.$$

Für die gewöhnliche *l*-Aepfelsäure wurde in Acetonlösung c = 13.3 gefunden [1])

$$[\alpha]_D = -5.0 \text{ bis } -5.34°.$$

Zur weiteren Controlle wurden 25 g derselben *d*-Chlorbernstein-säure in gleicher Weise behandelt; sie lieferten 11 g, d. h. wiederum 50 pCt. der Theorie nach, Aepfelsäure; in Methylalkohol auf die optische Drehung untersucht, zeigte diese Probe das folgende Verhalten: c = 30, l = 200, α_D = +1.75°, d. h.

$$[\alpha]_D = +2.92°.$$

Die gewöhnliche *l*-Aepfelsäure, parallel gemessen, ergab in Methyl-alkohol

für c = 30, l = 200, α_D = − 1.67°, daher

$$[\alpha]_D = -2.78°.$$

Sowohl die Werthe in Aceton-, als auch in Methylalkohollösung sind ihrer Grösse nach praktisch als identisch zu bezeichnen, dagegen sind die Drehungen von entgegengesetzter Richtung. Die aus der Rechts-Chlorbernsteinsäure regenerirte Aepfelsäure stellt die Rechts-Aepfelsäure dar, also den optischen Antipoden zu der gewöhnlichen, in der Natur vorkommenden *l*-Aepfelsäure. Diese Rechtsäpfelsäure ist von Bremer[2]) aus der *i*-Aepfelsäure durch Spaltung, sowie aus *d*-Weinsäure durch partielle Reduction erhalten worden; Piutti[3]) isolirte sie aus *d*-Asparaginsäure. Vergegenwärtigen wir uns aber, dass unsere Rechtsäpfelsäure aus der Rechtschlorbernsteinsäure, diese aber (durch PCl_5) aus der Linksäpfelsäure entstanden ist, so ergiebt sich, dass unter Zuhülfenahme des Phosphorpentachlorids (sowie Bromids) eine Umwandlung des Linksisomeren in seinen Rechtsantipoden realisirt worden ist.

Um nun des weiteren zu constatiren, ob nur die Linksform der Aepfelsäure einer solchen Transformation in den zugehörigen Rechtsantipoden fähig, oder ob diese Umwandlung auch vice versa möglich ist, wurde jene oben isolirte *d*-Aepfelsäure in den Methylester übergeführt; der nicht weiter gereinigte *d*-Aepfelsäuredimethylester ist rechtsdrehend: für l = 100. α_D = + 5°, während der ganz reine *l*-Aepfelsäuredimethylester α_D = − 8.45° besitzt. Dieser rohe *d*-Aepfelsäuredimethylester wurde nun in der früher beschriebenen Weise in den zugehörigen Chlorbernsteinsäuredimethylester umgewandelt; nur einmal fractionirt und nicht vom Fumarsäureester befreit, zeigt dieser

---

[1]) Diese Berichte 28, 2771. [2]) Diese Berichte 13, 351; 8, 1594.
[3]) Diese Berichte 19, 1693.

Chlorbernsteinsäuredimethylester, der aus der Rechtsäpfelsäure entstanden ist, Linksdrehung: $l = 100 . \alpha_D = -25^0$. Also auch hier ist eine Umkehr der Drehungsrichtung eingetreten. Da nun, wie oben nachgewiesen, der *l*-Chlorbernsteinsäure die *l*-Aepfelsäure entspricht, so hat sich auch hier die Umwandlung der *d*-Aepfelsäure in die *l*-Aepfelsäure vollzogen.

Wir haben daher den folgenden Kreisprocess vor uns: ausgehend von der Linksäpfelsäure stellen wir (durch PCl_5) eine Chlorbernsteinsäure dar, die rechtsdrehend ist; ersetzen wir in dieser Rechts-Säure das Chlor durch Hydroxyl, so gelangen wir zu einer Aepfelsäure, die ebenfalls rechtsdrehend ist und den optischen Antipoden zu unserem Ausgangsmaterial darstellt: behandeln wir nun diese Rechtsäpfelsäure wiederum mit Phosphorpentachlorid, so resultirt eine Linkschlorbernsteinsäure, die der optische Antipode der erst erwähnten Säure ist, — ihrerseits liefert diese Linkshalogenbernsteinsäure (beim Ersatz des Halogens durch Hydroxyl) eine linksdrehende Aepfelsäure, d. h. verwandelt sich zurück in das ursprünglich angewandte Material.

Dieser Kreisprocess liefert uns nun die eingangs erwähnte Methode für die directe Umwandlung (ohne vorausgegangene Racemisirung) des einen optischen Isomeren in seinen Antipoden, wenn das active asymmetrische Kohlenstoffatom direct mit einer Amido- oder Hydroxylgruppe oder mit Halogen verbunden ist; als umwandelndes Agens dient uns hierbei das Phosphorpentachlorid (und -Pentabromid); es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass auch andere Agentien einen ähnlichen eigenthümlichen Einfluss ausüben.

Riga, Polytechnicum, 10. Januar 1896.

---

26. J. Herzig und H. Meyer: Nachtrag zu der Abhandlung: Zur Kenntniss der Phtaleïne [1]).

(Eingegangen am 13. Januar.)

Bei einer wiederholten Durchsicht der einschlägigen Literatur finden wir soeben, dass bedauerlicherweise eine im letzten Jahre gemachte interessante Arbeit von Haller und Guyot [2]) von uns übersehen wurde, von welcher bis jetzt in den Berichten kein Referat erschien und in welcher besagte Forscher durch Einwirkung von Jodäthyl in alkalischer Lösung den lactonartigen Diäthyläther des Phenolphtaleïns dargestellt haben. Sie halten trotzdem an der chinoïden

[1]) Diese Berichte 28, 3258. [2]) Comptes rendus 120, 296—299.

Structur des Natriumsalzes fest und versuchen die Bildung des Lactonäthers aus dem chinoïden Salz durch eine Reihe intermediärer Phasen dieser Reaction zu erklären. So lange die chinoïde Natur der Salze nicht besser bewiesen ist als bisher, liegt nach unserer Ansicht keine Nöthigung für eine wie immer geartete complicirte Erklärungsweise dieses Vorganges vor, und man kann bis auf Weiteres den Salzen dieselbe Structur zuschreiben wie den Aethern. Wir beziehen uns in diesem Punkte auf das bereits Gesagte und bemerken nur noch, dass ausser den bereits angeführten noch andere, theilweise in der Arbeit von Friedländer publicirte Beobachtungen gegen die aufgestellte Constitutionsformel des Oxims zu sprechen scheinen. So z. B. ist das Reductionsproduct des Oxims in Salzsäure unlöslich, während das Oxim selbst ein salzsaures Salz liefert.

---

27. E. Wörner: Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Baumann und Fromm[1]), welche das Verhalten von Benzaldehyd, Anisaldehyd, Methyl- und Isobutylsalicylaldehyd, Zimmtaldehyd und Furfurol gegen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure untersuchten, erhielten aus diesen Aldehyden, je nach Concentration der Säure und Temperatur der Aldehydlösung, immer je zwei stereoisomere Trithioderivate, eine niedriger schmelzende α-Form und eine höher schmelzende β-Form. Diese isomeren Trithioderivate aromatischer Aldehyde entsprechen durchaus den beiden längst bekannten Trithioacetaldehyden, deren Isomerie von Baumann und Fromm[2]) als stereochemische nachgewiesen worden ist.

Kopp, welcher die Versuche von Baumann und Fromm fortsetzte, fand, dass die drei isomeren Oxybenzaldehyde auffälligerweise immer nur je ein Trithioderivat liefern, welches durch Jod nicht verändert und deshalb als β-Modification bezeichnet wurde[3]). Da Baumann und Fromm vom Methyl-Isobutylsalicylaldehyd und Anisaldehyd sowohl die α- wie die β-Trithioderivate erhalten hatten, so konnte das Ausbleiben der Isomerie-Erscheinungen — Fehlen der α-Form — nicht wohl anders als durch den Einfluss der nicht substituirten Hydroxylgruppe bedingt sein. Einige Versuche schienen ferner dafür zu sprechen, dass auch bei den benzoylirten Oxyaldehyden in jedem Falle nur je ein Trithioderivat erzielt werden kann, in-

---

[1]) Diese Berichte 22, 1035, 2605; 23, 1869; 24, 1439.

[2]) Diese Berichte 23, 2696; 24, 1468. [3]) Ann. d. Chem. 277, 342.

dessen ist diese Erscheinung bei den Benzoylderivaten noch nicht genügend sicher gestellt.

Dieses eigenthümliche Verhalten der Oxybenzaldehyde legte die Frage nahe, ob und welche anderen Substituenten im Molekül des Benzaldehyds auf das Zustandekommen der Isomerie der Trithioaldehyde von Einfluss sind.

Ueber die Ergebnisse der Untersuchung dieser Frage, mit welcher mich Hr. Professor Baumann betraute, soll im Nachstehenden berichtet werden.

Versuche mit Paroxybenzaldehyd. Bevor weitere Versuche mit substituirten Benzaldehyden unternommen wurden, galt es in erster Linie durch möglichst eingehende Versuche festzustellen, ob die von Kopp gemachten Beobachtungen unbedingt richtig waren.

Zu diesem Zwecke wurden 10procentige alkoholische Lösungen von Paroxybenzaldehyd mit wechselnden, aber stets geringen Mengen von alkoholischer Salzsäure (5—10 pCt.) versetzt, damit hierdurch die Bildung der α-Modification möglichst begünstigt werde.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs fand aus dem gleichen Grunde bei einer möglichst niederen Temperatur (— 20°) statt.

Wie Baumann und Fromm gezeigt haben, wird unter diesen Bedingungen nur die α-Modification gebildet, während die β-Modification so gut wie gar nicht entsteht. Nachdem die Lösungen 2—3 Stunden mit Schwefelwasserstoff gesättigt waren, schieden sich wenige nadelförmige Krystalle ab. Zur Abscheidung der geschwefelten Producte wurde Wasser allmählich zugesetzt, solange bis die dabei gebildeten Krystalle sich nicht weiter vermehrten. Der Krystallbrei wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Bei jeder einzelnen Krystallisation wurde Schmelzpunkt, Löslichkeit und Verhalten gegen Jod in Jodäthyl untersucht. Dabei zeigte sich, dass immer, auch bei der sorgfältigsten Aufarbeitung aller Mutterlaugen, nur der von Kopp[1]) schon beschriebene β-Körper vom Schmelzpunkt 215° vorhanden war.

Lässt man das Condensationsmittel ganz weg und leitet Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Paroxybenzaldehyd, so findet die Schwefelung nur sehr langsam statt. Nach zweistündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff hatte der Aldehyd noch keinen Schwefel gebunden. Nach sechs Stunden fanden sich ganz geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen, deren Menge allmählich zunahm. Nach 8 — 10stündigem Stehen im verschlossenen Gefässe lieferte die Lösung auf Zusatz von Wasser weisse, verfilzte Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

[1]) Ann. d. Chem. 277, 349.

bei 215° schmolzen, mithin den Schmelzpunkt des β-Trithioparoxybenzaldehyds zeigten.

Auch hier konnte kein anderes schwefelhaltiges Product nachgewiesen werden, wohl aber geringe Mengen unveränderten Paroxybenzaldehyds, welche sich stets der Schwefelung entzogen.

Beim Benzoyliren lieferten die Nadeln ein Benzoylproduct, welches bei 225° schmolz, mithin ebenfalls mit dem Benzoyl-β-Trithioparoxybenzaldehyd Kopp's[1]) identisch war.

Diese Bildung des reinen β-Trithiokörpers ohne Beimengung von polymeren Körpern und ohne dass ein Condensationsmittel zugegen war, ist sehr bemerkenswerth, weil dadurch der Paroxybenzaldehyd sich wesentlich von den anderen, bisher untersuchten Aldehyden der aromatischen Reihe unterscheidet.

Der β-Trithioparoxybenzaldehyd krystallisirt wie die meisten β-Trithioderivate mit Krystallbenzol, von welchem er zwei Moleküle aufnimmt. Kopp[2]) hat früher gefunden, dass der β-Körper mit drei Molekülen Krystallalkohol krystallisirt. Der β-Trithioparoxybenzaldehyd ist in Benzol fast ganz unlöslich; kocht man ihn aber mit Benzol, so wird letzteres, ohne dass zuvor eine Lösung erfolgt, aufgenommen. Dabei bemerkt man, dass das Volum des in Benzol ungelösten Körpers sich plötzlich vermehrt. Die Krystalle verlieren beim Trocknen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil des Benzols.

Analysen: Ber. für $C_{21}H_{18}S_3O_3 + 2C_6H_6$.

Procente: Benzol 27.46.

Gef. » » 27·05.

Ber. für $C_{21}H_{18}S_3O_3$.

Procente: C 60.87, H 4.35, S 23.19.

Gef. » » 60.72, » 4.69, » 23.11.

Durch vorstehende Versuche war die Richtigkeit der Kopp'schen Beobachtung[3]), dass sich bei den Oxybenzaldehyden nur ein Trithiokörper bildet, erwiesen. Aus dem Umstande, dass dieses Trithioderivat durch Jod nicht verändert wurde, hat schon Kopp geschlossen, dass in ihm die β-Modification vorliege. Ein directer Beweis fehlte aber noch. Es schien mir nicht unwichtig, diese Frage durch einen exacten Versuch zur Entscheidung zu bringen.

Zu diesem Zwecke wurde der Paroxybenzaldehyd benzylirt. Leicht lässt sich der Benzylparoxybenzaldehyd ($C_6H_4CHOOC_7H_7$) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure in das α- und β-Trithioderivat verwandeln, welche in Löslichkeit und Schmelzpunkt erhebliche Unterschiede zeigen. Anderer-

---

[1]) Ann. d. Chem. 277, 349.

[2]) Ann. d. Chem. 277, 349.

[3]) Ann. d. Chem. 277, 344.

seits wurde aus Trithioparoxybenzaldehyd in alkalischer Lösung durch Schütteln mit Benzylchlorid ein Tribenzylderivat erhalten, welches mit dem aus dem Benzylparoxybenzaldehyd gewonnenen β-Trithiokörper identisch war.

I. Versuche mit Benzylparoxybenzaldehyd.

Schüttelt man die stark alkalische Lösung des Paroxybenzaldehyds in 10procentiger Natronlauge mit der berechneten Menge Benzylchlorid, bis der Geruch des letzteren beinahe verschwunden ist, und vertreibt den Rest des Benzylchlorids mit Wasserdampf, so erhält man den Benzylkörper als gelbes Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Der alkalischen Lösung kann durch Ausschütteln mit Aether noch eine kleine Menge des Benzylproducts entzogen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol erhält man es in kurzen, derben Nadeln, welche bei 72° schmelzen.

Sie lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aether, schwer in kaltem, etwas reichlicher in heissem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_2$.

Procente: C 79.24, H 5.66.
Gef. » » 79.24, » 6.02.

Zur Gewinnung des α-Trithiobenzylparoxybenzaldehyds sättigt man 5procentige alkoholische Lösungen von Benzylparoxybenzaldehyd nach Vermischen mit $^1/_4$ Vol. alkoholischer Salzsäure bei niederer Temperatur mit Schwefelwasserstoff. Nach kurzer Zeit beginnen Krystalle des Thiokörpers sich abzuscheiden, welche sich nach 6- bis 8stündigem Stehen nicht mehr vermehren. Die abgesaugten, gewaschenen und getrockneten Krystalle werden in heissem Benzol aufgenommen. Beim Erkalten liefert die heisse Benzollösung Nadeln, welche durch Absaugen von der Benzolmutterlauge getrennt werden. Die keine Krystalle mehr liefernde Mutterlauge wird völlig verdunstet und der trockene Rückstand mehrmals aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann weisse Nadeln des α-Trithiobenzylparoxybenzaldehyds, welche bei 127° schmelzen.

Sie lösen sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, sehr leicht in Benzol und Aceton.

Durch Jod wird der α-Körper in den β-Körper übergeführt.

Analyse: Ber. für $C_{42}H_{36}O_3S_3$.

Procente: C 73.68, H 5.26, S 14.03.
Gef. » » 73.40, » 5.34, » 13.88.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin (nach Raoult) ergab den Werth 658, während die Formel $C_{42}H_{36}O_3S_3$ die Zahl 684 erfordert.

Der β-Trithiobenzylparoxybenzaldehyd scheidet sich aus den Benzollösungen des geschwefelten Products, welches bei der Gewinnung des α-Körpers erhalten wird, in weissen Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol schmelzen sie bei 198—199°. Sie enthalten 2 Mol. Krystallbenzol, verlieren aber einen grossen Theil davon schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der β-Körper ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich wie der α-Trithioaldehyd.

Bei Anwendung von ¼ Vol. alkoholischer Salzsäure als Condensationsmittel wird fast gleichviel α- und β-Körper gebildet. Die Gesammtausbeute an Trithioproduct ist nahezu quantitativ.

Analysen: Ber. für $C_{42}H_{36}O_3S_3 + 2C_6H_6$.
Procente: Benzol 18.57.
Gef. » » 19.02.

Ber. für $C_{42}H_{36}O_3S_3$.
Procente: C 73.68, H 5.26, S 14.03.
Gef. » » 73.52, » 5.35, » 14.18.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab 673, während die Formel 684 erfordert.

Beim Schütteln einer stark alkalischen Lösung von β-Trithioparoxybenzaldehyd in 10procentiger Natronlauge mit der berechneten Menge Benzylchlorid erhält man nach 12 bis 24 Stunden weisse, krystallinische Abscheidungen des Benzylproducts, welches abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen wird. Die trockene Substanz wird mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt, wodurch sie in weissen Nadeln erhalten wird, welche bei 198—199° schmelzen. Sie sind mit dem aus dem Benzylparoxybenzaldehyd erhaltenen β-Trithiokörper identisch.

Beim Benzyliren des Trithioparoxybenzaldehyds ist jedes Erwärmen zu vermeiden, weil die Natronlauge den Oxybenzaldehyden in der Wärme Schwefel entzieht.

II. Versuche mit Vanillin.

Sättigt man eine alkoholische Lösung von Vanillin mit Schwefelwasserstoff, so färbt sich die Lösung zwar dunkler, es geht jedoch kein Schwefel in das Vanillin, selbst nicht, wenn die gesättigte Lösung mehrere Tage im verschlossenen Gefässe steht. Die Bildung eines Trithioproducts gelingt dagegen leicht, wenn der alkoholischen Vanillinlösung nur 3—5 pCt. alkoholische Salzsäure zugesetzt wird. Schon nach kurzer Zeit beginnen dann weisse, krystallinische Abscheidungen des Trithiovanillins, welche sich nach mehrstündigem Stehen zu fast quantitativer Ausbeute vermehren, da nur ganz geringe Mengen Vanillin sich hierbei der Schwefelung entziehen. Das geschwefelte Product lässt sich aus heissem Alkohol, besser aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiren und bildet

dann weisse Nadeln, welche bei 220° sich roth zu färben beginnen und bei 235—237° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen. Bei der sorgfältigen und vollständigen Aufarbeitung aller Mutterlaugen wurde immer nur der bei 235—237° schmelzende Körper gewonnen.

Das Trithiovanillin löst sich schwer in Alkohol, Benzol Aether, Eisessig, leichter in Chloroform und Aceton.

Kocht man die Krystalle mit Benzol, so nehmen sie zwei Moleküle Krystallbenzol auf.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}O_6S_3 + 2C_6H_6$.

Procente: Benzol 23.63.

Gef. » » 23.83.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}O_6S_3$.

Procente: C 57.14, H 4.77, S 19.04.

Gef. » » 57.01, » 5.02, » 19.4.

Vom Vanillin ist also auch nur ein — gegen Jod beständiges — Trithioderivat zu erhalten, was im Einklange mit den Erfahrungen bei den übrigen Oxybenzaldehyden steht.

Kocht man das Trithiovanillin mit Aetzkali, so wird ebenfalls Schwefel abgespalten.

Trithiobenzoylvanillin. Schüttelt man die Lösung des Trithiovanillins in überschüssiger 10procentiger Natronlauge mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so erhält man ein festes Benzoylproduct, welches durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Es bildet weisse Nädelchen, welche bei 155° zu sintern beginnen und bei 164° schmelzen.

Leitet man in die alkoholisch-salzsaure Lösung von Benzoylvanillin Schwefelwasserstoff, so erhält man denselben Körper vom Schmp. 164° in reichlicher Ausbeute. Auch in diesem Falle konnte die Bildung der α-Modification nicht nachgewiesen werden.

Das Trithiobenzoylvanillin ist in Chloroform und Aceton leicht löslich, schwerer in Benzol, nur sehr wenig in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_{45}H_{36}O_9S_3$.

Procente: C 66.17, H 4.41, S 11.76.

Gef. » » 65.32, 65.94, » 4.56, 4.52, » 11.56.

Die Molekulargrösse wurde nach Raoult in Naphtalin zu 807 gefunden, während der trimolekulare Körper 816 erfordert.

Das zu obigen Versuchen nöthige Benzoylvanillin wurde durch Schütteln von äquivalenten Mengen Vanillin und Benzoylchlorid mit viel überschüssiger 10procentiger Natronlauge dargestellt. Das rohe Benzoylproduct wird abgesaugt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet weisse, geschmack- und geruchlose Nädelchen, welche bei 75° schmelzen. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Chloro-

form, Aether, etwas schwerer in Benzol und nur ganz wenig in Wasser.

Tiemann und Haarmann erwähnen gelegentlich, dass das Vanillin ein Benzoylderivat bilde [1]). Da der Körper noch nicht analysirt zu sein scheint, so mögen die von mir gefundenen Werthe hier Platz finden.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$.

Procente: C 70.31, H 4.68.

Gef. » » 70.13, » 4.77.

III. Versuche mit Methylvanillin.

Das Methylvanillin wurde nach der von Tiemann gegebenen Vorschrift durch Kochen von Vanillinkalium mit Methyljodid und Holzgeist gewonnen [2]).

Während beim Vanillin nur ein Trithioderivat erhalten wurde, welches der β-Modification entspricht, kann man vom Methylvanillin mit Leichtigkeit beide stereoisomeren Formen erzeugen.

α-Trithiomethylvanillin. 5 g Methylvanillin werden in 90 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm alkoholischer Salzsäure versetzt. Die auf — 15—20° abgekühlte Mischung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystalle ab, und nach wenigen Stunden ist die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt und getrocknet. Die Mutterlauge liefert nach Fällen mit Wasser noch eine kleine Menge Substanz. Zur Trennung des α- und β-Körpers wird die trockene Substanz mit kaltem Benzol digerirt, dabei löst sich nur der α-Körper, während die β-Modification ungelöst bleibt. Versetzt man die Benzollösung vorsichtig mit Alkohol, so erhält man kleine Nadeln des α-Trithiomethylvanillins, welche durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol rein erhalten werden. Sie schmelzen bei 168°.

Der Körper ist in Benzol ungemein leicht löslich, schwerer in Chloroform und Aceton, sehr schwer in Alkohol.

Versetzt man die Benzollösung mit etwas Jod, so erstarrt dieselbe fast momentan zu Nadeln des β-Körpers.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{30}O_6S_3$.

Procente: C 59.34, H 5.49, S 17.58.

Gef. » » 58.88, » 5.59, » 17.27.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin nach Raoult ergab 560, während der bimolekulare Körper 546 erfordert.

Nach dem geschilderten Verfahren erhält man ungefähr $^1/_{10}$ der α-Modification und $^9/_{10}$ der β-Modification vom Gewichte des angewandten Methylvanillins.

[1]) Diese Berichte 7, 620. [2]) Diese Berichte 8, 1135.

Zur Darstellung des β-Trithiomethylvanillins lässt man Schwefelwasserstoff auf eine 5procentige alkoholische Methylvanillinlösung, welcher das gleiche Volum alkoholischer Salzsäure zugefügt wurde, einwirken. Das geschwefelte Product scheidet sich hierbei rascher ab und enthält nur noch Spuren des α-Körpers. Das ausgeschiedene Thioproduct wird aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält das β-Trithiomethylvanillin in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 220° schmelzen und zwei Moleküle Krystallbenzol enthalten.

Die grosse Aehnlichkeit zwischen Benzol und Thiophen legte den Gedanken nahe, ob vielleicht Krystallthiophen an Stelle des Krytallbenzols in das Molekül der Trithioaldehyde eintreten könnte. Das ist in der That der Fall. Wird das benzolfreie β-Trithiomethylvanillin in heissem Thiophen gelöst, so erhält man beim Erkalten weisse Nadeln, welche zwei Moleküle Krystallthiophen enthalten [1]).

Analyse: Ber. für ($C_{27}H_{30}O_6S_3 + 2\,C_6H_6$).

Procente: Benzol 22.22.

Gef. » » 22.47.

Ber. für ($C_{27}H_{30}O_6S_3 + 2\,C_4H_4S$).

Procente: Thiophen 23.52.

Gef. » » 23.82.

Ber. für $C_{27}H_{30}O_6S_3$.

Procente: C 59.34, H 5.49, S 17.58.

Gef. » » 59.07, » 5.71, » 17.61.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab die Zahl 560. Der trimolekulare Körper verlangt 546.

IV. Versuche mit Piperonal.

Die Trithioderivate des Piperonals verhalten sich fast völlig wie die des Methylvanillins, nur bildet sich der α-Körper leicht und reichlicher als bei letzterem.

Zur Gewinnung des α-Trithiopiperonals werden 10 g Piperonal in 70 ccm Alkohol gelöst, mit 30 ccm alkoholischer Salzsäure vermischt und die auf — 15° abgekühlte Mischung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche nach einigen Stunden die Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. In der Mutterlauge bewirkt Wasserzusatz nur noch

---

[1]) Ein Versuch mit β-Trithiobenzaldehyd zeigte, dass auch bei diesem an Stelle von einem Molekül Krystallbenzol, ein Molekül Thiophen treten kann. Die Bestimmung des Thiophens ergab nachstehende Werthe:

Analyse: Ber. für ($C_{21}H_{18}S_3 + C_4H_4S$).

Procente: Thiophen 18.66.

Gef. » » 19.07.

eine ganz geringe Trübung und Abscheidung von geschwefelten Producten. Der trocknen Substanz wird durch lauwarmes Benzol der α-Körper entzogen. Die Benzollösung wird eingeengt — wobei sich anfänglich noch Krystallnadeln des β-Körpers abscheiden, welche abfiltrirt werden — und zum Schluss völlig verdunstet. Der weisse Rückstand wird zur weiteren Reinigung in Chloroform aufgenommen und mit dem 2—3 fachen Volum Alkohol versetzt. Aus der anfangs trüben Mischung scheiden sich bald weisse Nädelchen ab, welche wiederholt in Chloroform gelöst und durch Alkohol gefällt werden, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr verändert. Das α-Trithiopiperonal schmilzt bei 183°.

Es löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol.

Setzt man zur concentrirten Benzollösung des α-Körpers etwas Jod, so scheiden sich fast momentan Nadeln des β-Körpers aus.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}O_6S_3$.

Procente: C 57.83, H 3.62, S 19.27.

Gef. » » 57.71, » 3.68, » 18.86.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab 514, während 498 berechnet wurde.

Die Ausbeute an α-Körper beträgt ungefähr 50 pCt. vom Ausgangsmaterial.

β-Trithiopiperonal. Will man dieses ausschliesslich gewinnen, so vermischt man die weingeistigen Piperonallösungen mit dem 1 bis $1\frac{1}{2}$ fachen ihres Volumens an alkoholischer Salzsäure und lässt dann Schwefelwasserstoff einwirken. Unter diesen Bedingungen findet die Abscheidung des Thiokörpers sehr rasch statt und die ganze Ausbeute besteht aus β-Körper. Das abgesaugte und getrocknete geschwefelte Product wird mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt. Das β-Trithiopiperonal bildet weisse, verfilzte Nadeln, welche bei 220 bis 225° anfangen sich zu röthen und bei 236° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Der β-Körper ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich wie der α-Körper. Die Nadeln, welche aus heissem Benzol beim Erkalten anschiessen, enthalten 3 Mol. Krystallbenzol, welches zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Liegen an der Luft entweicht.

Analyse: Ber. für $(C_8H_6O_2SC_6H_6)_3$.

Procente: Benzol 31.96.

Gef. » » 31.39, 31.65.

Ber. für $C_{24}H_{18}O_6S_3$.

Procente: C 57.83, H 3.62, S 19.27.

Gef. » » 57.44, » 3.82, » 19.04.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab 510. Berechnet wurde für $C_{24}H_{18}O_6S_3$ 498.

V. Versuche mit Gentisinaldehyd.

Der Gentisinaldehyd wurde nach dem Verfahren von Tiemann und Reimer hergestellt.

Zur Darstellung des Trithiogentisinaldehyds sättigt man eine Lösung von 5 g Gentisinaldehyd in 20 ccm Alkohol und 2 ccm alkoholischer Salzsäure bei —20 mit Schwefelwasserstoff und stellt in verschlossenem Gefässe bei Seite. Dabei findet keine Abscheidung statt. Die klare Lösung wird nach mehrstündigem Stehen mit dem doppelten Volum Chloroform oder Aceton vermischt, worauf sich nach kurzer Zeit glänzende Krystallnadeln des Trithiogentisinaldehyds ausscheiden, welche abfiltrirt und durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Chloroform gereinigt werden.

Der Trithiogentisinaldehyd stellt kleine, weisse Nadeln dar, welche sich bei 180° dunkel färben und bei 190° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Er ist in Alkohol sehr leicht löslich, schwer in Aether, fast unlöslich in Chloroform, Aceton und Benzol.

Lässt man die concentrirte weingeistige Lösung des reinen Körpers an der Luft langsam verdunsten, so erhält man kleine Nädelchen, welche zwei Moleküle Krystallalkohol enthalten. Dagegen gelang es nicht, die Aufnahme von Krystallbenzol zu bewirken, was vielleicht durch die Unlöslichkeit dieses Körpers in Benzol seine Erklärung findet.

Gegen Jod in Jodäthyl ist der Körper beständig.

Beim Kochen mit Aetzkali und Bleiacetat bildet sich schwarzes Schwefelblei, indem auch hier Schwefel abgespalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}O_6S_3 + 2\,C_2H_5OH$.

Procente: Alkohol 12.83.

Gef. » » 13.2.

Ber. für $C_{21}H_{18}O_6S_3$.

Procente: C 54.54, H 3.89, S 20.78.

Gef. » » 54.34, » 4.34, » 20.50.

Die Ausbeuten betragen ungefähr 50 pCt. des verwendeten Aldehyds.

Neben dem beschriebenen Trithioderivat liess sich kein zweites isomeres Product nachweisen; dagegen lieferte der dimethylirte Gentisinaldehyd wiederum die α- und β-Modification.

α-Trithiodimethylgentisinaldehyd. Schwefelt man weingeistige 5 procentige Lösungen von Dimethylgentisinaldehyd, denen zuvor $^1/_4$ Volum alkoholische Salzsäure zugesetzt worden, bei niederer Temperatur, so erhält man krystallinische Abscheidungen, welche aus einem Gemenge des α- und β-Trithiodimethylgentisinaldehyds bestehen. Das trockene geschwefelte Product wird in heissem Benzol aufgenommen und die beim Erkalten und theilweisen Verdunsten sich abscheidenden Krystallisationen des β-Körpers durch Abfiltriren entfernt.

Die Mutterlauge wird dann völlig verdunstet und der ganz trockene Rückstand mit heissem Alkohol, dem 5—10 pCt. Chloroform zugesetzt sind, ausgekocht. Beim Verdunsten des Chloroforms und Alkohols scheidet sich der α-Körper als weisses, krystallinisches Pulver ab, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt zeigt.

Der so gewonnene α-Trithiodimethylgentisinaldehyd stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches bei 95—96° schmilzt. Es löst sich leicht in Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether. Jod lagert den α-Körper leicht in den β-Körper um.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{30}O_6S_3$.

Procente: C 59.34, H 5.49, S 17.58.

Gef. » » 59.01, » 5.58, » 17.27.

Das Molekulargewicht, in Naphtalin nach Raoult bestimmt, wurde zu 560 gefunden, während die Formel $C_{27}H_{30}O_6S_3$ 546 verlangt.

Der β-Trithiodimethylgentisinaldehyd krystallisirt aus den heissen Benzollösungen, wie oben erwähnt, und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol in weissen Nädelchen erhalten, welche bei 180° schmelzen. Sie enthalten zwei Moleküle Krystallbenzol, verlieren einen grossen Theil aber schon beim Liegen an der Luft, während der Rest erst nach längerem Trocknen bei 120° weggeht.

Der β-Körper löst sich ziemlich schwer in kaltem Chloroform, leichter in der Wärme, reichlich in Benzol, Aceton, fast gar nicht in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{30}O_6S_3 + 2\,C_6H_6$.

Procente: Benzol 22.22.

Gef. » » 22.03.

Ber. für $C_{27}H_{30}O_6S_3$.

Procente: C 59.34, H 5.49, S 17.58.

Gef. » » 59.13, » 5.67, » 17.30.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab die Zahl 532. Berechnet wurde für $C_{27}H_{30}O_6S_3$ 546. Die Ausbeute an α-Derivat beträgt ungefähr 15 pCt., die an β-Derivat 80 pCt. vom Ausgangsmaterial.

Während Vanillin und Gentisinaldehyd nur ein Trithioderivat liefern, erhält man ohne Schwierigkeit die beiden stereoisomeren Formen bei den Methyläthern dieser Oxybenzaldehyde und dem Piperonal. Diese Versuche zeigen also wiederum, dass lediglich das Vorhandensein der nicht substituirten Hydroxylgruppe das Ausbleiben der α-Form bedingt. Nach diesen Feststellungen wurde zur Untersuchung des Einflusses anderer Substituenten geschritten.

VI. Versuche mit Cuminaldehyd.

Leitet man in eine weingeistige Cuminaldehydlösung, der $^1/_9$ Volum alkoholische Salzsäure zugesetzt worden, Schwefelwasserstoff, so erhält man neben geringen Mengen krystallinischer Substanz reichlich grüne ölige Massen, welche aus Condensationsproducten des Cuminaldehyds und polymeren Thioproducten bestehen. Die Bildung dieser öligen Körper wird vermieden, wenn man die gut gekühlte Lösung von 5 g Cuminaldehyd in 20 ccm Alkohol mit 30 ccm ebenfalls auf -15^0 abgekühlter alkoholischer Salzsäure vermischt und bei -15^0 mit Schwefelwasserstoff sättigt. Es scheidet sich dann nach einiger Zeit ein weisses, krystallinisches Product aus, welches merkwürdigerweise ganz aus α-Trithiocuminaldehyd besteht und nur geringe, ölige Beimengungen enthält. Beim Umkrystallisiren aus einer Mischung gleicher Volumina Chloroform und Alkohol erhält man lange, weisse Nadeln, welche bei 165^0 schmelzen.

Der Körper löst sich sehr leicht in Benzol, etwas schwieriger in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether.

Setzt man zur concentrirten Benzollösung etwas Jod, so bilden sich nach einiger Zeit Krystalle des β-Körpers, welcher nachstehend beschrieben wird.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{28}S_3$.

Procente: C 73.17, H 7.31, S 19.51.

Gef. » » 72.87, » 7.38, » 19.24.

Der β-Trithiocuminaldehyd konnte nie direct durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cuminaldehyd erhalten werden. Es liegt also hier die umgekehrte Erscheinung vor wie bei den Oxybenzaldehyden, aus denen direct immer nur die β-Modification gewonnen werden konnte. Indessen muss bemerkt werden, dass Versuche, bei welchen ein grosser Ueberschuss von alkoholischer Salzsäure angewendet wurde, in vorliegendem Falle nicht angestellt werden konnten, weil der Cuminaldehyd dabei sehr leicht Condensationserscheinungen zeigt, welche auch bei starker Abkühlung zur Bildung von grünen, harzigen Producten führen. Die β-Modification wurde deshalb nur durch Umlagerung des α-Trithioderivats gewonnen.

Setzt man zu Lösungen des α-Körpers in Benzol etwas Jod, so scheiden sich bei genügender Concentration schon nach einiger Zeit, sonst bei langsamem Verdunsten des Benzols, Nadeln des β-Körpers aus, welche durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol weiter gereinigt werden. Die weissen Nadeln des reinen Körpers schmelzen bei 205^0. Aus heissen, concentrirten Benzollösungen erhält man beim Erkalten und Verdunsten Nadeln, welche 3 Moleküle Krystallbenzol enthalten.

Der β-Körper löst sich in allen Lösungsmitteln schwerer wie der α-Körper.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{36}S_3 + 3\,C_6H_6$.

Procente: Benzol 32.23.

Gef. » » 31.85.

Ber. für $C_{30}H_{36}S_3$.

Procente: C 73.17, H 7.31, S 19.51.

Gef. » » 73.06, » 7.47, » 19.41.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab nach mehrfach erwähnter Methode 476, während 492 berechnet wurde.

VII. Versuche mit Meta- und Paratoluylaldehyd.

Die zu nachstehenden Versuchen nöthigen Toluylaldehyde wurden nach dem Étard'schen Verfahren aus den entsprechenden Xylolen und Chromylchlorid erhalten. Es wurde dabei nach der von Bornemann [1]) gegebenen Vorschrift gearbeitet, wobei befriedigende Ausbeuten erhalten wurden.

α-Trithiometatoluylaldehyd. In 5procentige weingeistige Lösungen von Metatoluylaldehyd, welche mit einem gleichen Volumen alkoholischer Salzsäure versetzt waren, wurde unter Kühlen Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch weisse Krystalle erhalten wurden, welche nach Lösen in heissem Benzol beim Erkalten Krystalle des später zu beschreibenden *β*-Trithioderivats lieferten. Versetzt man die von diesem Körper abfiltrirte Mutterlauge mit Alkohol, so scheiden sich, in dem Maasse wie das Benzol verdunstet, Krystalle des *α*-Trithiometatoluylaldehyds aus, welche durch mehrmaliges Lösen in kaltem Benzol und vorsichtiges Fällen mit Alkohol gereinigt werden.

Der *α*-Trithiometatoluylaldehyd bildet weisse Nadeln, welche bei 144° schmelzen. In Benzol, Chloroform, Aceton ist er leicht löslich, schwer in Alkohol und Aether. Jod führt ihn leicht in den *β*-Körper über.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}S_3$.

Procente: C 70.59, H 5.88, S 23.52.

Gef. » » 70.38, » 6.00, » 23.22.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin nach Raoult ergab den Werth 413, während die Formel $C_{24}H_{24}S_3$ 408 erfordert.

Die Krystalle des *β*-Trithiometatoluylaldehyds, welche bei der Darstellung des *α*-Körpers erhalten wurden, werden mehrmals aus heissem Benzol oder einer heissen Mischung von Benzol und Aceton umkrystallisirt, wodurch weisse, glänzende Nadeln erhalten werden, welche bei 225° schmelzen. Die aus reinem Benzol erhaltenen Krystalle enthalten 3 Mol. Krystallbenzol.

Er löst sich reichlich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Aether und fast gar nicht in Alkohol.

---

[1]) Diese Berichte 17, 1464.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}S_3 + 3\,C_6H_6$.

Procente: Benzol 36.44.

Gef. » » 36.86.

Ber. für $C_{24}H_{24}S_3$

Procente: C 70.59, H 5.88, S 23.52.

Gef. » » 70.36, » 6.10, » 23.16.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab nach bekannter Methode die Zahl 390. Der trimolekulare Körper verlangt 408. Die Ausbeute an α-Körper beträgt $^1/_4$, die an β-Körper $^3/_4$ vom Gewichte des Ausgangsmaterials.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Paratoluylaldehyd unter den Bedingungen, welche beim Metatoluylaldehyd beschrieben wurden, erhält man ebenfalls ein weisses geschwefeltes Product, welches aus einem Gemenge des α- und β-Körpers besteht. Zur Trennung und Gewinnung des α-Trithioparatoluylaldehyds wird die Substanz wiederholt aus heissem Aceton umkrystallisirt. Hierbei bleibt der α-Körper in der Mutterlauge. Letztere wird mit Wasser gefällt und der ausgefallene α-Körper mehrmals aus verdünntem Aceton umkrystallisirt. Er stellt weisse Nadeln dar, welche bei 149—150° schmelzen.

Er löst sich leicht in Aceton, etwas schwerer in Benzol und Chloroform. Alkohol und Aether nehmen fast nichts auf.

Jod führt den α-Körper leicht in die β-Modification über.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}S_3$.

Procente: C 70.59, H 5.88, S 23.52.

Gef. » » 70.26, » 5.94, » 23.52.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 389, berechnet wurde 408.

Den β-Trithioparatoluylaldehyd erhält man aus den heissen Acetonlösungen in glänzenden, weissen Nadeln, welche bei 180° schmelzen. Aus Benzol schiesst er in Nadeln mit 3 Molekülen Krystallbenzol an. Ausser in Benzol und Aceton löst er sich auch leicht in Chloroform, schwerer in Aether, aber gar nicht in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}S_3 + 3\,C_6H_6$.

Procente: Benzol 36.44.

Gef. » » 37.02.

Ber. für $C_{24}H_{24}S_3$.

Procente: C 70.59, H 5.88, S 23.52.

Gef. » » 70.47, » 5.98, » 23.49.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab die Zahl 386, während für den trimolekularen Körper 408 berechnet wurde.

Die Ausbeute an Trithioderivaten ist quantitativ. Die Menge des β-Körpers übersteigt die des α-Körpers nur wenig.

Wie aus den Versuchen mit Cuminaldehyd, Meta- und Paratoluylaldehyd hervorgeht, gelingt es in allen drei Fällen, α- und β-Trithioderivate zu gewinnen. Die in den Benzolkern eingetretenen

Alkylgruppen verhindern die Bildung der α-Trithioderivate also nicht, sie begünstigen aber das Auftreten von hoch polymeren Thioaldehyden, welche bei den Oxybenzaldehyden so gut wie gar nicht entstehen. Der Bildung dieser Producte kann bei den Homologen des Benzaldehyds durch die Gegenwart einer grösseren Menge alkoholischer Salzsäure entgegengewirkt werden.

Nach diesen mit verschiedenen Homologen des Benzaldehyds gewonnenen Resultaten wurde zum Studium der Trithioderivate von Halogensubstitutionsproducten des Benzaldehyds übergegangen.

VIII. Versuche mit Ortho- und Parabrombenzaldehyd.

Die Brombenzaldehyde wurden ebenfalls nach dem Étard'schen Verfahren aus Ortho- und Parabromtoluol gewonnen. Hierbei wurde im Wesentlichen nach der von Bornemann für die Tolylaldehyde gegebenen Vorschrift gearbeitet. Da die Einwirkung des Chromylchlorids auf die bromhaltigen Toluole langsamer eintritt, als es bei den Xylolen der Fall ist, fand ich es zweckmässig, statt der von Bornemann vorgeschriebenen Lösungen von 15 pCt. solche von 25 — 30 pCt. an Bromtoluolen und Chromylchlorid zu verwenden. Werden die Arbeiten im Sommer ausgeführt, so ist Kühlen des Reactionsgemisches mit kaltem Wasser nöthig. Die Brombenzaldehyde sind auf diesem Wege noch nicht erhalten worden. Zur Herstellung kleinerer Mengen dieser Aldehyde ist die Methode nur zu empfehlen.

α-Trithioorthobrombenzaldehyd. Behandelt man stark alkoholisch salzsaure Lösungen von Orthobrombenzaldehyd mit Schwefelwasserstoff, so erhält man neben krystallinischen Abscheidungen stets auch ölige Producte, deren Bildung selbst dann nicht völlig verhindert wird, wenn in die gekühlte Aldehydlösung gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas eingeleitet werden. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet. Die reichlich abgeschiedenen Krystalle, welchen ölige Producte beigemengt sind, werden abgesaugt und mit heissem Alkohol, welchem 5—10 pCt. Chloroform zugesetzt sind, ausgekocht. Die heissen Lösungen werden mit Thierkohle behandelt und zum Verdunsten bei Seite gestellt. Wenn das Chloroform und der grösste Theil des Alkohols verdunstet sind, erhält man durch Fällen mit Wasser weisse, krystallinische Abscheidungen des α-Körpers, welche zur weiteren Reinigung noch mehrmals derselben Behandlung unterzogen werden.

Der α-Trithioorthobrombenzaldehyd stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches bei 75° schmilzt. Es löst sich nur wenig in Alkohol, reichlicher in Aether, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Aceton. Setzt man zur concentrirten Benzollösung wenig Jod, so scheiden sich nach kurzer Zeit Nädelchen des β-Trithioderivats aus.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}Br_3S_3$.

Procente: C 41.79, H 2.48, S 15.92, Br 39.80.

Gef. » » 41.54, » 2.94, » 15.62, » 39.56.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 595, während 603 berechnet wurde.

Der in heissem Alkohol unlösliche Theil des Thioproducts, welcher bei der Darstellung des α-Körpers erhalten wurde, wird in heissem Benzol aufgenommen. Aus der erkaltenden Benzollösung scheiden sich weisse Krystallnadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Der reine β-Trithioorthobrombenzaldehyd schmilzt bei 155°. Die Krystallnadeln, welche aus der heissen Benzollösung anschiessen, enthalten ein Molekül Krystallbenzol.

Der β-Körper ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, reichlicher in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und Benzol.

Analysen: Ber. für $C_{21}H_{15}Br_3S_3 + C_6H_6$.

Procente: Benzol 11.45.

Gef. » » 12.08.

Ber. für $C_{21}H_{15}Br_3S_3$.

Procente: C 41.79, H 2.48, Br 39.80, S 15.92.

Gef. » » 41.36, » 3.04, » 39.60, » 15.81.

Das Molekulargewicht wurde zu 600 gefunden, während der trimolekulare Körper den Werth 603 verlangt.

Die Ausbeuten an α- und β-Product sind nicht quantitativ, weil bei der Reinigung namentlich des α-Körpers erhebliche Verluste nicht zu vermeiden sind.

Beim Schwefeln von fünfprocentigen, stark alkoholisch salzsauren Lösungen von Parabrombenzaldehyd erhält man ein weisses, krystallinisches Thioproduct mit geringen öligen Beimengungen, welches abgesaugt, getrocknet und mit kaltem Benzol digerirt wird.

Hierbei löst sich nur der in Benzol leicht lösliche α-Trithioparabrombenzaldehyd, während der β-Körper zurückbleibt. Die Benzollösung giebt nach Zusatz von Alkohol beim Verdunsten Nadeln des α-Körpers, welche durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt werden: kleine, weisse Nadeln, welche bei 174° schmelzen.

Sie lösen sich schwer in Alkohol und Aether, reichlicher in Aceton, leicht in Chloroform und Benzol.

Jod lagert den α-Körper sehr leicht in den β-Trithioaldehyd um.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}Br_3S_3$.

Procente: C 41.79, H 2.48, S 15.92, Br 39.80.

Gef. » » 41.42, » 2.94, » 15.75, » 39.46.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Werth 589. Berechnet wurde 603.

Bei der Darstellung des α-Körpers bleibt ein in kaltem Benzol unlöslicher, weisser Rückstand, welcher aus fast reinem β-Trithioparabrombenzaldehyd besteht. Er wird zur weiteren Reinigung aus heissem Benzol umkrystallisirt und bildet dann weisse, glänzende Nädelchen, welche ein Molekül Krystallbenzol enthalten. Sie schmelzen bei 203°.

Der β-Körper ist in Alkohol unlöslich, schwer in kaltem Chloroform, reichlicher in heissem. Auch Aceton und Benzol nehmen in der Kälte nicht viel davon auf.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}Br_3S_3 + C_6H_6$

Procente: Benzol 11.45.

Gef. » » 11.97.

Ber. für $C_{21}H_{15}Br_3S_3$.

Procente: C 41.79, H 2.48, S 15.92, Br 39.80.

Gef. » » 41.50, » 2.94, » 15.68, » 39.54.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Werth 608, während der trimolekulare Körper 603 erfordert.

Die Ausbeute an α-Körper beträgt ca. $^1/_5$ des geschwefelten Products; $^4/_5$ sind β-Körper.

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich, dass der Eintritt von einem Halogen in den Benzolkern auf die Stereoisomerie der aromatischen Trithioaldehyde ohne Einfluss ist. Bei den Brombenzaldehyden tritt in noch höherem Maasse wie bei den Homologen des Benzaldehyds die Neigung zur Bildung öliger polymerer Verbindungen hervor, die auch hier durch entsprechende Vermehrung der alkoholischen Salzsäure hintangehalten werden kann.

C. L. Jackson und J. H. White haben schon früher versucht, aus Brombenzaldehyden geschwefelte Producte zu erhalten[1]). Da sie hierbei ohne Condensationsmittel arbeiteten, so erzielten sie röthlichweisse Firnisse polymerer Substanzen, welche ihnen die Lust zu weiteren Untersuchungen benahmen. Diese polymeren Körper führt Jod leicht in die β-Trithioderivate über.

IX. Versuche mit Nitroaldehyden.

Nachdem bei der Untersuchung der Trithioderivate von Aldehyden mit positiven[2]) Substituenten jeweils die α- und β-Form erhalten worden war, während die nicht substituirte saure Hydroxylgruppe immer ein Ausbleiben der Isomerie bedingte, war es von Interesse, Aldehyde mit anderen negativen Substituenten zu schwefeln, um festzustellen, ob auch diese ein Fehlen der α-Form verursachen.

---

[1]) Diese Berichte 11, 1042.

[2]) Als solche kommen hier offenbar auch die Halogenatome in Betracht; es erinnert dieses Verhalten an die bei der Substitution der Halogenderivate des Benzols gemachten Erfahrungen.

In dieser Hinsicht kamen in erster Linie Nitroaldehyde in Betracht und schienen die Nitrobenzaldehyde, welche leicht rein zu erhalten sind, ein geeignetes Ausgangsmaterial zu bieten.

Bertognini[1]) hat schon früher aus dem Metanitrobenzaldehyd einen in heissem Wasser schmelzenden Thioaldehyd dargestellt, welcher lauchartig roch, aber nicht weiter gereinigt werden konnte, da er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Metanitrobenzaldehydlösung erhielt ich denselben Körper. Er schmolz nach mehrmaligem Waschen mit Alkohol bei 85°.

Wirkt Schwefelwasserstoff auf 5proc. alkoholische Metanitrobenzaldehydlösungen, welchen $^1/_{10}$ bis $^5/_{10}$ ihres Volums alkoholische Salzsäure zugesetzt wurde, bei niederer Temperatur ein, so fallen nach kurzer Zeit weisse bis gelbe Thioproducte aus. Sie schmelzen bei 180—190°, machen aber eine weitere Reinigung durch ihre Unlöslichkeit unmöglich.

Versuche mit Orthonitrobenzaldehyd ergaben dasselbe Resultat. Da auch die Analysen dieser Producte keine gut stimmenden Werthe lieferten, so wurde von weiteren Versuchen mit diesen Körpern abgesehen, bei welchen alle Reinigungsverfahren, weil keine passenden Lösungsmittel gefunden wurden, fehlschlugen.

In zweiter Linie gelangten die Thioproducte des Nitrocuminaldehyds und Nitroanisaldehyds zur Untersuchung.

Trithiometanitrocuminaldehyd. Der Metanitrocuminaldehyd wurde nach der Vorschrift, welche O. Widman[2]) giebt, erhalten.

Schwefelt man alkoholische Lösungen von Metanitrocuminaldehyd bei Abwesenheit oder Gegenwart von geringen Mengen alkoholischer Salzsäure, so erhält man krystallinische geschwefelte Abscheidungen, welche durch ölige Producte verunreinigt sind. Die Bildung dieser Oele lässt sich nur dann fast ganz verhindern, wenn in die alkoholische Aldehydlösung gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas geleitet werden. Es scheidet sich dann ein gelbes krystallinisches Product aus, welches in heissem Alkohol aufgenommen wird. Beim Erkalten und Verdunsten des Alkohols fällt es krystallinisch wieder aus. Dieser Körper wird in Aceton aufgenommen und die Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt. Beim Verdunsten der Acetonlösung erhält man kleine weisse Nädelchen des Trithioaldehyds, welche bei 118° schmelzen.

Er löst sich schwer in Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in Aceton, Benzol und Chloroform.

Jod verändert die Substanz nicht, wodurch sie als β-Trithioderivat charakterisirt ist.

---

[1]) Ann. d. Chem. 79, 269. [2]) Diese Berichte 15, 166.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{33}N_3O_6S_3$.

Procente: C 57.42, H 5.26, N 6.69, S 15.31.

Gef. » » 57.25, » 5.25, » 6.59, » 15.20.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Werth 622. Berechnet wurde für $C_{30}H_{33}N_3O_6S_3$ 627.

Die α-Modification konnte trotz wiederholt darauf gerichteter Versuche, welche mannigfaltig variirt wurden, nicht aufgefunden werden. Es ist deshalb der Schluss zulässig, dass der Eintritt der Nitrogruppe das Entstehen des α-Körpers verhindert.

Der Metanitroanisaldehyd wurde nach den Angaben von Einhorn und Grabfield [1]) durch Eintragen von Anisaldehyd in eine auf 0° abgekühlte Mischung von einem Molekül Salpetersäure mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure erhalten. Der so gewonnene Metanitroanisaldehyd schmilzt scharf bei 72°. Da die genannten Autoren den Schmelzpunkt desselben Körpers zu 83.5° gefunden haben, versuchte ich meinen Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren sowohl aus heissem Wasser wie aus heissem Alkohol weiter zu reinigen, doch wurde dadurch der Schmelzpunkt nicht verändert. Da der Schmelzpunkt des von mir dargestellten Hydrazons des Metanitroanisaldehyds mit den Angaben von Einhorn und Grabfield übereinstimmt, so bleibt der Widerspruch in den Beobachtungen des Schmelzpunkts von Metanitroanisaldehyd unaufgeklärt.

Hält man bei der Darstellung des Nitroanisaldehyds das Nitrirgemisch nicht immer auf 0°, sondern lässt die Temperatur, wenn auch nur vorübergehend, wenige Grade über Null steigen, so treten zwei Nitrogruppen in den Anisaldehyd ein, welche jedenfalls beide in Metastellung zur Aldehydgruppe stehen. Das Dinitroproduct krystallisirt aus heissem Petroläther in kleinen, gelblichen Nadeln, welche bei 86° schmelzen. Sie sind fast in allen Lösungsmitteln leicht löslich, wenig dagegen in heissem Wasser und Petroläther. Eine Stickstoffbestimmung des Dinitroanisaldehyds ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_6O_6N_2$.

Procente: N 12.38.

Gef. » » 12.45.

Wirkt Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur auf 5procentige alkoholische Metanitroanisaldehydlösungen, denen $^1/_4$—$^1/_2$ Volum alkoholische Salzsäure zugesetzt worden, ein, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelbes, krystallinisches Thioproduct aus, welches in Alkohol und Aether schwer löslich ist, leicht dagegen in Benzol, Aceton und Chloroform. Verdunstet man diese Lösungen, so erhält man in keinem Falle Krystalle der geschwefelten Substanz, sondern Oele, welche erst erhärten, wenn jede Spur des Lösungsmittels verflüchtigt ist. Die Reinigung gelingt durch mehrmaliges Aufnehmen in Aceton

[1]) Ann. d. Chem. **243**, 370.

und Fällen mit Alkohol. Der Trithiometanitroanisaldehyd stellt ein gelbliches, krystallinisches Pulver dar, welches bei 108° schmilzt.

Gegen Jod ist der Körper beständig, weshalb er als β-Modification aufzufassen ist.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{21}O_9S_3N_2$.

Procente: C 48.73, H 3.56, S 16.24, N 7.10.

Gef. » » 48.21, » 3.87, » 15.90, » 7.18.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab genau den für den Trithioaldehyd berechneten Werth 591.

Ein isomeres Trithioderivat konnte auch hier nicht erhalten werden.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanisaldehyd unter den Bedingungen, welche beim Metanitroanisaldehyd beschrieben wurden, erhält man ebenfalls ein gelbliches, krystallinisches Product, welches gerade so schwierig krystallisirt wie der Trithiometanitroanisaldehyd. Die Reinigung geschieht durch mehrmaliges Lösen in Aceton und Fällen mit Alkohol. Das gelbliche, krystallinische Pulver des Trithiodinitroanisaldehyds schmilzt bei 188°. In Benzol, Chloroform, Aceton ist er leicht löslich, schwer in Alkohol und Aether. Auch er stellt ein β-Trithioderivat dar, da er durch Jod nicht verändert wird.

Ein isomerer Aldehyd war nicht zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}O_{15}N_6S_3$.

Procente: C 39.68, H 2.47, N 11.57, S 13.22.

Gef. » » 39.53, » 2.66, » 11.57, » 13.27.

Wie vorstehende Versuche ergeben haben, bewirkt auch die Nitrogruppe ein Verschwinden der Stereoisomerie der aromatischen Trithioaldehyde, was im Einklange mit den bei den Oxybenzaldehyden gemachten Erfahrungen steht, insofern als die Nitrogruppe, wie die Phenolhydroxylgruppe, saure Eigenschaften besitzt.

Zusammenstellung der hauptsächlichsten Resultate.

1. Substituirte aromatische Aldehyde liefern zwei stereoisomere Trithioaldehyde nur dann, wenn die Substituenten positiver oder indifferenter Natur sind, während negative Substituenten ein Ausbleiben der niedriger schmelzenden α-Form bewirken, so dass von ihnen jeweils nur ein Trithioderivat, welches der β-Modification entspricht, zu erhalten ist. Wird der saure Charakter der Phenolhydroxylgruppe durch Methyliren oder Benzyliren aufgehoben, so entstehen wieder beide stereoisomeren Trithioderivate. Wird dagegen das Wasserstoffatom der Phenolhydroxylgruppe durch das ebenfalls saure Benzoylradical ersetzt, so bildet sich wieder nur ein β-Trithioderivat.

2. Die aus den Phenolaldehyden sich bildenden Trithioaldehyde gehören thatsächlich der β-Reihe, d. h. der »cis-trans«-Configuration an.

3. Alle α-Trithoaldehyde lassen sich durch Jod in die β-Trithioderivate umlagern.

4. Die Trithioaldehyde bilden sich im Allgemeinen leichter bei den Phenolaldehyden und den aromatischen Aldehyden, welche negative Substituenten im Benzolkern enthalten (d. h. es ist bei ihnen weniger Condensationsmittel erforderlich), als die Trithioaldehyde derjenigen Abkömmlinge des Benzaldehyds, in welchen sich positive Substituenten befinden. Wenn negative Substituenten vorhanden sind, entstehen in einzelnen Fällen auch Trithioaldehyde bei Abwesenheit von Condensationsmitteln, während sonst unter solchen Bedingungen immer nur hochpolymere Thioaldehyde gebildet werden.

Aldehyd	Trithioderivate: Schmelzpunkt des α	Trithioderivate: Schmelzpunkt des β	Bemerkungen, betr. Krystallbenzol u. s. w.
*Formaldehyd	216°		nur eine Form möglich.
*Acetaldehyd	101°	125°	kein Krystallbenzol.
*Benzaldehyd	167°	225°	β 1 Mol. Benzol oder Thiophen.
*Furfurol	128°	229°	β ohne Benzol.
*Zimmtaldehyd	167°	213°	β ohne Benzol.
*Salicylaldehyd	—	210°	β 3 Mol. Krystallalkohol.
*Benzoylsalicylaldehyd	—	218°	ohne Benzol.
*Methylsalicylaldehyd	157°	224°	β 1 Mol. Benzol.
*Isobutylsalicylaldehyd	142°	163°	β 1 Mol. Benzol.
*Methoxybenzaldehyd	—	212°	3 Mol. Krystallalkohol.
*Benzoylmetoxybenzaldehyd	—	146°	ohne Benzol.
*Methylmetoxybenzaldehyd [1]	—	147°	2 Mol. Benzol.
*Paroxybenzaldehyd	—	215°	β { 3 Mol. Alkohol. 2 Mol. Benzol.
*Benzoylparoxybenzaldehyd	—	225°	ohne Benzol.
*Anisaldehyd	127°	183°	β 1 Mol. Benzol.
Benzylparoxybenzaldehyd	127°	198-199°	β 2 Mol. Benzol.
Vanillin	—	235-237°	2 Mol. Benzol.
Benzoylvanillin	—	164°	ohne Benzol.
Methylvanillin	168°	220°	β { 2 Mol. Benzol. 2 Mol. Thiophen.
Piperonal	183°	236°	β 3 Mol. Benzol.
Gentisinaldehyd	—	190°	2 Mol. Krystallalkohol.
Dimethylgentisinaldehyd	95-96°	180°	2 Mol. Benzol.
Cuminaldehyd	165°	205°	β 3 Mol. Benzol.
Metatoluylaldehyd	144°	225°	β 3 Mol. Benzol.
Paratoluylaldehyd	149-150°	180°	β 3 Mol. Benzol.
Orthobrombenzaldehyd	75°	155°	β 1 Mol. Benzol.
Parabrombenzaldehyd	174°	203°	β 1 Mol. Benzol.
Metanitroanisaldehyd	—	108°	ohne Krystallbenzol oder Alkohol.
Metanitrocuminaldehyd	—	118°	
Dinitroanisaldehyd	—	188°	

[1]) Kopp, welcher den β-Trithiomethylmetoxybenzaldehyd zuerst beschrieb, legte auf die Isomerie der Trithioaldehyde wenig Werth und machte keine Versuche, auch den α-Körper zu erhalten.

Um einen Ueberblick über die bis jetzt dargestellten Trithioaldehyde und ihre Isomerien zu gewähren, habe ich diese Körper in vorstehender Tabelle zusammengestellt, in welcher diejenigen Trithioderivate mit einem Stern bezeichnet sind, die schon früher beschrieben wurden.

Universitätslaboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann).

28. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber *o*-Nitrobenzylmercaptan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Das *o*-Amidobenzylmercaptan ist letzthin [1]) von Gabriel und Posner beschrieben worden, die es durch Reduction des *o*-Nitrobenzyldisulfids $[NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . S .]_2$ dargestellt haben.

Da wir annahmen, dass sich das genannte Amidomercaptan bequemer aus der zugehörigen Nitroverbindung werde gewinnen lassen, haben wir letztere zu bereiten versucht und zwar durch Spaltung des *o*-Nitrobenzylesters der Carbaminthiolsäure $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . S . CO . NH_2$.

Zur Darstellung dieses Esters soll man nach der kürzlich gegebenen Vorschrift [1]) eine Lösung von 50 Theilen *o*-Nitrobenzylrhodanid in 250 ccm Vitriolöl über Nacht in Eis stehen lassen und alsdann auf Eisstücke giessen; nach unseren Beobachtungen genügt es jedoch, die Schwefelsäurelösung nur 10 Stunden im Eis zu belassen; diese Abkürzung ist deshalb von Werth, weil es bei längerer Einwirkung des Vitriolöls gegen 0° doch leicht zu einer Entwicklung von Schwefligsäure, d. h. zu einer Oxydation kommt, welche zur Folge hat, dass beim Aufgiessen der Lösung auf Eisstücke ein schmieriges Product erhalten wird, welches bei den nunmehr zu schildernden Umsetzungen viel schlechtere Ausbeuten giebt, als ein in richtiger Weise bereitetes, bald krystallinisch erstarrendes Präparat.

Spaltung des Carbaminthiolsäure-*o*-nitrobenzylesters.

Werden 2 g des Esters mit 20 ccm rauchender Salzsäure 4 Stunden lang auf 100° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen des Rohres mit den Gasen Schwefelwasserstoff; aus der farblosen Flüssigkeit hat sich viel Salmiak abgeschieden; an den Wandungen haftet ein bräunliches Oel. Man unterwirft das Ganze der Dampfdestillation,

[1]) Diese Berichte 28, 1025.

wobei ziemlich langsam gelbliche Oeltropfen übergehen, die man durch Abkühlen der Destillate mit Eis zum Erstarren bringt und dann abfiltrirt. Der Körper ist das gewünschte

o-Nitrobenzylmercaptan, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . SH$.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NSO_2$.

Procente: C 49.7, H 4.2.

Gef. » » 49.4, » 4.3.

Bequemer als in Einschlussröhren wird das Mercaptan in der Weise bereitet, dass man rohen Nitrobenzylcarbaminthiolester mit der 10fachen Menge 20procentiger Salzsäure am Rückflusskühler 2 Stunden lang kocht und alsdann das Mercaptan direct aus dem Kochkolben mittels Wasserdampfs abbläst.

Das Mercaptan löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, krystallisirt aus seiner concentrirten Lösung in Methylalkohol oder Essigester beim starken Abkühlen in langen gelben Nadeln vom Schmp. 42—44°, besitzt einen eigenthümlichen, besonders in der Hitze stechenden Geruch, brennt auf den empfindlicheren Stellen der Haut und zersetzt sich bei der Destillation unter Aufschäumen und Bildung eines gelben Rauches, während Schwefligsäure entweicht und ein braunschwarzes Harz hinterbleibt. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als die Hälfte des angewandten rohen Nitrobenzylcarbaminthiolesters, d. h. über 60° der Theorie.

Mit dem Nitrobenzylmercaptan ist zweifellos identisch das angebliche Nitrobenzyldisulfid.

$(NO_2C_7H_6)_2S_2$ vom Schmp. 47°, welches Jahoda[1]) als Nebenproduct des *o*-Nitrobenzylsulfids bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von *o*-Nitrobenzylchlorid erhalten hat; das wahre *o*-Nitrobenzyldisulfid bildet sich nach Cassirer[2]) bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung von *o*-Nitrobenzylchlorid und schmilzt erst bei 112—113°.

Dieses Disulfid entsteht auch, wie zu erwarten war, mit Leichtigkeit aus dem Mercaptan; versetzt man eine alkoholische Lösung des letzteren mit Jodlösung, so verschwindet die Jodfärbung sofort und scheidet sich das Disulfid vom Schmp. 112—113° aus.

Eine eigenthümliche Zersetzung erleidet das Mercaptan unter dem Einfluss des Alkalis: Beim Uebergiessen der Substanz mit 33procentiger Kalilauge entsteht unter merklicher Selbsterwärmung momentan eine tiefrothe Lösung, die sich aber sofort in eine hellgelbe Krystall-

[1]) Monatsh. f. Chem. 10, 874; diese Berichte 23, Ref. 149—50.

[2]) Diese Berichte 25, 3028.

masse verwandelt; mit starker Salzsäure kann man derselben Benzisothiazol[1]) (nachgewiesen durch den Geruch, sowie durch den Schmelzpunkt des Pikrats, 124°) entziehen, während als säureunlöslicher Rückstand Nitrobenzyldisulfid vom Schmp. 112—113° verbleibt.

Da sich das Benzisothiazol als Reductionsproduct, das Disulfid als Oxydationsproduct des Mercaptans auffassen lässt, erklärt sich der Vorgang unter der Annahme, dass in der alkalischen Lösung ein Theil des Nitrobenzylmercaptans auf Kosten des anderen oxydirt wird, im Sinne folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_4{<}^{CH_2SH}_{NO_2} = \left(C_6H_4{<}^{CH_2\,.\,S}_{NO_2}\right)_2 + 2\,H_2O + C_6H_4{<}^{CH}_{N}{>}S.$$

Auf Zusatz von alkoholischer Bleiacetatlösung fällt aus einer alkoholischen Lösung des Nitrobenzylmercaptans das Bleisalz desselben als orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Uebergiesst man 3 g *o*-Nitrobenzylmercaptan mit 20 ccm starker Salzsäure und fügt 13 g krystallisirtes Zinnchlorür hinzu, so entsteht unter freiwilliger Erwärmung und Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff ein farbloser Krystallbrei, aus welchem sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Wasserdampf etwa 0.8 g Benzoisothiazol abblasen liessen. Die Bildung dieser Base drückt folgende Gleichung aus:

$$C_6H_4{<}^{CH_2SH}_{NO_2} + H_2 = 2\,H_2O + C_6H_4{<}^{CH}_{N}{>}S.$$

Wie weiter oben angegeben worden ist, werden bei der Darstellung des Nitromercaptans aus dem Carbaminthiolester nur etwa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Dass Nebenreactionen eintreten, verräth schon die reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Oeffnen des Digestionsrohres; die Bildung dieses Gases konnte nun darauf beruhen, dass ein Theil des Thiolesters resp. Nitrobenzylmercaptans unter dem Einfluss der Salzsäure unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Sulfid verwandelt worden war:

$$2\,NO_2C_6H_4CH_2SCONH_2 + 2\,H_2O$$
$$= 2\,CO_2 + 2\,NH_3 + H_2S + (NO_2C_7H_6)_2S;$$

in der That blieb nach dem Abblasen des Mercaptans im Kolben ein Rückstand, der sich durch Schmelzpunkt und Analyse:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4S$

Procente: C 55.3, H 4.0,

Gef. » » 55.0, » 4.0,

als *o*-Nitrobenzylsulfid ergab.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1028.

In ganz ähnlicher Weise hatte sich aus dem bei der Spaltung des Methylphenpenthiazols wohl zunächst entstandenen *o*-Amidobenzylmercaptan das entsprechende Sulfid $(NH_2 . C_7H_6)_2S$ gebildet [1]).

o-Nitrobenzylmethylsulfid, $NO_2 . C_6N_4 . CH_2 . S . CH_3$, wird erhalten, wenn man 40 g Nitrobenzylmercaptan in ca. 250 g Holzgeist löst, die Lösung in einer Kältemischung abkühlt, eine Lösung von 5.5 g Natrium in ca. 250 ccm Holzgeist unter Kühlung allmählich hinzugiebt und alsdann die rothgelb gewordene Mischung mit 36 g Jodmethyl versetzt. Die Flüssigkeit wird nach wenigen Minuten wieder hellgelb. Nach ½ Stunde bläst man Wasserdampf hindurch, welcher zunächst den Holzgeist verjagt und alsdann langsam die neue Methylverbindung in Form gelblicher Oeltröpfchen übertreibt. Mit Aether ausgezogen bildet sie ein dickliches, gelbliches Oel, welches bei der Analyse eine nur annähernd stimmende Zahl für den Schwefelgehalt ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_9NSO_2$.

Procente: S 17.2.

Gef. » » 16.7.

Doch machen die weiteren Umsetzungen es zweifellos, dass der Körper die angenommene Formel hat.

Wird die Methylverbindung mit der doppelten Menge Jodmethyl im Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt oder über Nacht stehen gelassen, so ist eine bräunliche, harte Krystallmasse entstanden, welche sich beim Erwärmen mit Wasser theilweise löst, theilweise als braunes, bald erstarrendes Oel ungelöst bleibt; dabei macht sich ein stechender, die Augen sehr heftig angreifender Geruch bemerkbar, der von Nitrobenzyljodid herrührt. — Der in Wasser übergegangene Antheil blieb nach Verdunsten desselben als farblose Krystallmasse zurück und erwies sich durch seine Eigenschaften sowie durch die von Hrn. Stud. Wohlwill ausgeführten Analysen (Ber. f. C_3H_9SJ: J = 62.3, S = 15.7, gef. S = 62.6, S = 15.7) als Trimethylsulfinjodid, $(CH_3)_3SJ$. Der wasserunlösliche Antheil ergab beim Umkrystallisiren aus warmem Holzgeist einen Brei gelblicher Nadeln; dieser färbte sich nach dem Absaugen allmählich dunkler, schmolz unscharf zwischen 67—70°, roch beständig nach Schwefelmethyl und verlor im Exsiccator langsam aber stetig an Gewicht. Die Analysen ergaben denn auch Zahlen, welche zwischen denjenigen liegen, die sich einerseits für das erwartete Nitrobenzyldimethylsulfinjodid, $NO_2C_2H_4CH_2S(CH_3)_2J$, andererseits für das aus letzterem nach Abzug von Methylsulfid hinterbleibende *o*-Nitrobenzyljodid (Schmp. 75°) berechnen:

[1]) Diese Berichte 27, 3520.

Ber. für $NO_2C_7H_6S(CH_3)_2J$		Gefund.	Ber. für $NO_2C_7H_6J$
C	33.2	33.3	31.9
H	3.7	2.6	2.3
S	9.9	1.9	—
J	39.1	42.4	48.3

Um des anscheinend unbeständigen Sulfins auf anderem Wege habhaft zu werden, haben wir *o*-Nitrobenzyljodid[1]) vom Schmp. 75° in überschüssigem Schwefelmethyl gelöst, worauf sich nach kurzer Zeit ein Krystallbrei ausschied, der aus bernsteingelben Prismen bestand und offenbar das Nitrobenzyldimethylsulfinjodid darstellt: allein von ihrer Analyse wurde Abstand genommen, da auch sie über Schwefelsäure beständig an Gewicht verloren und dabei dunkler und trübe wurden.

o-Amidobenzylmethylsulfid, $NH_2C_6H_4CH_2SCH_3$,

stellt man zweckmässig in der Weise dar, das man Zinkstaub mit Eisessig übergiesst und verrührt, alsdann Nitrobenzylmethylsulfid allmählich unter Umschütteln eingiesst und der jedesmal eintretenden Erwärmung durch mässige Kühlung begegnet; schliesslich erhitzt man so lange, bis der über dem Zinkstaub stehende Eisessig nicht mehr gelb, sondern völlig oder doch fast farblos geworden ist. Dann wird die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf behandelt, welcher die neue Base als schwach gelbes Oel ins Destillat treibt. Sie siedet bei 277—278° (751 mm Druck) und besitzt widerlichen Geruch.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}NS$.

Procente: C 62.7, H 7.2, N 9.2.
Gef. » » 62.4, » 7.4, » 9.5.

Die Base wird noch nicht bei — 18° fest, erstarrt mit starker Salzsäure übergossen zu langen weissen Nadeln eines Chlorhydrats, und liefert in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid zunächst eine Trübung, dann eine krystallinische Fällung, die sich jedoch bald in eine bräunliche Schmiere verwandelt.

Ihr Acetylderivat, $CH_3CO.NHC_7H_6SCH_3$, krystallisirt aus siedendem Ligroïn oder aus wenig Alkohol in zarten schneeweissen Nädelchen vom Schmp. 102°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NSO$.

Procente: S 16.4.
Gef. » » 16.5.

Das Benzoylproduct, $C_7H_5O.NH.C_7H_6SCH_3$, krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 118°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NSO$.

Procente: S 12.5.
Gef. » » 12.2.

[1]) Kumpf, Ann. d. Chem. 224, 103.

Lässt man eine methylalkoholische Lösung des Jodhydrates von Amidobenzylmethylsulfid mit Jodmethyl oder eine Lösung der freien Base in Jodmethyl einige Tage stehen, so scheiden sich Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Holzgeist als Trimethylsulfinjodid erkannt wurden.

29. O. Kühling: Ueber den Ersatz der Isodiazogruppe durch cyclische Reste. II.

(Eingegangen am 8. Januar.)

In meinen früheren Mittheilungen über den gleichen Gegenstand (diese Berichte 28, 41 und 523) habe ich angenommen, dass bei der unter Stickstoffabspaltung und Bildung von Diphenylderivaten verlaufenden Einwirkung von *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium auf cyclische Verbindungen der nach Abspaltung der Diazogruppe entstandene Rest in die Parastellung zum Substituenten der cyclischen Verbindung bezw. in die γ-Stellung des Pyridinkerns tritt. Die weiteren Untersuchungen haben indess gezeigt, dass das loc. cit. beschriebene Nitrophenylpyridin nicht in der γ-, sondern in der α-Stellung substituirt ist, und dass wahrscheinlich in allen anderen Fällen neben den di-para- gleichzeitig das ortho-para-Derivat gebildet wird. Ein directer Nachweis für die letztere Annahme ist für die Producte der Einwirkung der Diazoverbindung auf Nitrobenzol geliefert worden; die Versuche, welche den Constitutionsnachweis für die aus Toluol entstandenen Verbindungen bringen sollten, haben bisher nicht zum Ziel geführt, sollen aber in anderer Richtung wieder aufgenommen werden. Die Producte aus Benzaldehyd, Acetophenon, Benzoëester, Phenetol und Benzylalkohol wurden in zu geringer Menge erhalten, um eine weitere Verarbeitung zu gestatten. — Im Anschluss an die angedeuteten Untersuchungen habe ich noch die Einwirkung von Nitrophenylnitrosaminnatrium auf Chinolin und Naphtalin studirt und beschreibe unten kurz die Reactionsproducte; über die Stellung des eingeführten Nitrobenzolrestes im Chinolin- bezw. Naphtalinkern haben weitere Versuche zu entscheiden.

Einwirkung von Nitrophenylnitrosaminnatrium auf Nitrobenzol.

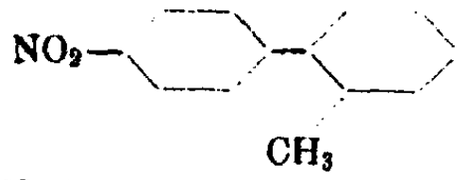
Die Componenten wurden in der früher (diese Berichte 28, 524) beschriebenen Weise durch Vermittlung von Eisessig zur Condensation gebracht und das überschüssige Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestillirt. Die zurückbleibende verharzte Masse wurde mit Alkohol ausgekocht und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Erkalten

der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich weisse nadelförmige Krystalle ab, welche zur weiteren Reinigung wiederholt aus starkem Alkohol umkrystallisirt werden. Die erhaltene Verbindung ist in kaltem Alkohol sehr schwer und auch in heissem nicht leicht löslich. Von Aether wird sie leicht aufgenommen. Sie schmilzt bei 229°. Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit hinreichender Genauigkeit mit denen des von Fittig (Ann. d. Chem. 124, 276) hergestellten *p-p*-Dinitrodiphenyl (Schmp. 233°) überein.

Aus der Mutterlauge krystallisirt auf Wasserzusatz eine zweite Verbindung, welche gelbliche Nadeln bildet, in Alkohol wesentlich leichter löslich ist als das eben beschriebene Product und bei 92 bis 93° schmilzt. Das ebenfalls von Fittig beschriebene *o-p*-Dinitrodiphenyl zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und den Schmelzpunkt 93.5°.

Nitrophenyltolyl, $NO_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . CH_3$.

Der von mir und später von Bamberger beschriebene krystallisirte Körper (diese Berichte 28, 43, 403) vom Schmp. 103—104° stellt wahrscheinlich die Dipara-Verbindung, das neben demselben entstehende, ebenfalls von uns beiden beobachtete ölige Isomere vermuthlich das *o-p*-Derivat



dar. Ein directer Nachweis für diese Annahme ist, wie aus den unten mitgetheilten Thatsachen hervorgeht, bisher nicht erbracht. Es soll jedoch jetzt versucht werden, durch Vermittlung der Amidophenyltolyle zu bekannten Verbindungen zu gelangen.

Nitrophenylbenzoësäure, $NO_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . CO_2H$.

Nitrophenyltolyl vom Schmp. 103—104° wird in eine siedende wässrige Lösung von überschüssigem Kaliumpermanganat eingetragen und die Mischung mehrere Stunden im Sieden erhalten. Das überschüssige Permanganat reducirt man durch Alkohol, saugt vom Braunstein ab und säuert die Lösung an. Es scheiden sich weisse Flocken aus, welche, aus stark verdünntem siedenden Alkohol umkrystallisirt, in spiessigen, häufig sternförmig vereinigten Nadeln erhalten werden. Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Sie schmilzt bei 222—225°.

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . CO_2H$.

Procente: C 64.16, H 3.70.

Gef. » » 64.23, » 4.18.

Die sehr beständige Verbindung scheint von der diese Berichte 28, 526 beschriebenen, übrigens nicht reinen Verbindung verschieden zu sein.

Amidophenylbenzoësäure, $NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . CO_2H$.

Beim Kochen mit Zinn und 10proc. Salzsäure geht Nitrophenylbenzoësäure allmählich in Lösung. Die überschüssige Salzsäure wird durch Abdampfen verjagt und die Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat vom Schwefelzinn hinterlässt beim Verdampfen concentrisch gruppirte Nadeln des Salzsäuresalzes der Amidosäure, welche aus der nicht zu verdünnten Lösung desselben durch Natriumacetat abgeschieden wird. Die Säure fällt als weisses Krystallpulver und wird aus siedendem Wasser in kurzen, feinen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in dünnen, weissen Blättchen erhalten. Sie schmilzt nicht ganz scharf bei 106—110° unter theilweiser Zersetzung und ist in kaltem Wasser, Aether und kaltem Benzol wenig, in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Leichter wird sie von Alkohol, sehr leicht von Säuren und Alkalien aufgenommen.

Analyse: Ber. für $NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . CO_2H$.

Procente: N 6.57.

Gef. » » 6.95.

Beim Behandeln der Säure mit Aethylnitrit, absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure entstand unter Stickstoffentwicklung statt der erwarteten krystallinischen Phenylbenzoësäure eine ölige Säure, auf deren Untersuchung aus Mangel an Material verzichtet werden musste.

Amidophenylpyridin, $NH_2 . C_6H_4 . C_5H_4N$.

Das in der letzten Mittheilung (diese Berichte 28, 527) beschriebene Nitrophenylpyridin wird beim Behandeln mit Zinn und 25proc. Salzsäure spontan reducirt.

Die filtrirte und eingeengte Lösung scheidet compakte Krystalle des Zinndoppelsalzes der neuen Base ab. Letztere werden in üblicher Weise entzinnt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Abdampfen das salzsaure Salz des Amidophenylpyridins in weissen Krystallen, welche in Alkohol gelöst und aus der gelben Lösung durch Aether als weisses mikrokrystallinisches Pulver erhalten werden.

Analyse: Ber. für $NH_2 . C_6H_4 . C_5H_4N . 2HCl$.

Procente: Cl 29.09.

Gef. » » 29.49.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Salz farblos auf, beim Verdünnen wird die Lösung gelb, wobei vermuthlich das einsäurige Salz gebildet wird. Die sehr leicht oxydirbare Base scheidet sich aus der Lösung des Salzes auf Zusatz von Alkali in röthlichen Flocken ab, welche zur Vermeidung vollständiger Verharzung möglichst schnell mit Aether extrahirt und in dieser Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure behandelt werden. Das so erhaltene Pikrat bildet ein gelbes

Krystallpulver, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in schönen gelben Krystallen gewonnen wird, die unscharf bei 210° schmelzen.

Die freie Base erhält man durch Zersetzen dieses Pikrats mit verdünnter Schwefelsäure. Die Aetherlösung derselben hinterlässt eine halbfeste Masse, welche beim Aufstreichen auf Porzellan weiss und fest wird. Beim Aufnehmen in Alkohol und Behandeln der Lösung mit Wasser scheidet sich die Base in feinen, weissen, sich schnell roth färbenden Blättchen ab. Schmp. 101—102°. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Zur Ermittlung der Constitution wurde das Chlorhydrat der Base in absolut alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Das nach beendeter Stickstoffentwicklung durch Abdampfen erhaltene Product wird mit Wasserdampf destillirt. Es geht ein hellgelbes, nicht erstarrendes Oel über, dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von Pikrinsäure hellgelbe Krystalle abscheidet, die aus heissem Alkohol in concentrischen Nadeln erhalten werden. Dies Pikrat beginnt bei 169° zu sintern und ist bei 173° vollständig geschmolzen. Genau das gleiche Verhalten zeigt das von Skraup und Cobenzl (Monatshefte 4, 472) beschriebene α-Phenylpyridin, dessen Identität mit dem vorliegenden Product dadurch erwiesen wurde. — γ-Phenylpyridin, dessen Entstehung ursprünglich erwartet wurde, ist krystallinisch, sein Pikrat schmilzt bei 195—196°.

Nitrophenylchinolin, $NO_2 . C_6H_4 . C_9H_6N$.

Die Verbindung wurde aus Nitrophenylnitrosaminnatrium und Chinolin durch Eisessig hergestellt. Das harzige Reactionsproduct wird in Benzollösung mit Ligroïn behandelt, dann in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht, aus der Lösung durch Wasser gefällt und schliesslich aus wenig siedendem Alkohol krystallisirt. Es bildet gelbe Krystallaggregate, ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol und Aether, etwas schwerer in Alkohol. Es schmilzt nach vorherigem Sintern bei 158—160°.

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . C_9H_6N$.

Procente: N 11.20.

Gef. » » 10.81.

Nitrophenylchinolin löst sich in concentrirten Säuren schon in der Kälte unter Gelbfärbung der Lösung. Die Färbung verschwindet beim Verdünnen. Verdünnte Säuren nehmen die Verbindung erst beim Erwärmen auf.

Nitrophenylnaphtalin, $NO_2 . C_6H_4 . C_{10}H_7$.

Getrocknetes Nitrophenylnitrosaminnatrium wird in geschmolzenes Naphtalin eingetragen und das Gemenge allmählich mit Eisessig versetzt. Nach beendeter Reaction wird das unveränderte Naphtalin mit

Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt. Die Lösung scheidet beim Stehen verharzte Krystalle ab. Man reinigt dieselben durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle und krystallisirt sie schliesslich aus starkem Alkohol um. Die neue Verbindung bildet hellorange gefärbte Nädelchen, ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 129°.

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . C_{10}H_7$.

Procente: C 76.80, H 4.80.

Gef. » » 77.12, » 5.23.

Berlin, Technische Hochschule.

---

30. Ch. Gundlich und E. Knoevenagel: Ueber Derivate des Dihydromonochlorbenzols und ihre Dehydrirung.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Früher machte der eine von uns gemeinschaftlich mit A. Klages an diesem Orte Mittheilung über eine Synthese von 1.3-Chlortoluol und 1.3.5-Chlorxylol aus den entsprechenden Dihydroverbindungen [1]; später wurden noch weitere Derivate des 1.3.5-Chlorxylols aus seiner Dihydroverbindung gewonnen [2]. Die heutige Mittheilung dient zur Ergänzung der dort erzielten Resultate in der Reihe des *m*-Cymols, des *m*-Isobutyltoluols und des *m*-Hexyltoluols.

Dihydromonochlor-*m*-cymol.
(Methyl-1-isopropyl-3-chlor-5-cyclohexadien.)

Lässt man auf Methyl-1-isopropyl-3-cylohexenon-5 (früher 3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-*R*-hexen [3]) Phosphorpentachlorid einwirken, so entsteht zunächst ein Dichlorid des Ketons, welches in diesem Falle jedoch unbeständig ist; es spaltet sofort Salzsäure ab und geht in das beständige Dihydrochlor-*m*-cymol über.

Zur Darstellung des Körpers wurden 10 g (1 Mol.) Keton in 30 g trocknem Chloroform gelöst und 14 g (etwas mehr als 1 Mol.) Phosphorpentachlorid allmählich eingetragen. Sobald das Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen ist, werden die gebildete Salzsäure und das Phosphoroxychlorid durch Evacuiren unter gleichzeitigem Erwärmen auf ca. 50° abgetrieben. Der Rückstand wird in Eiswasser-

---

[1]) Diese Berichte 27, 3019. [2]) Diese Berichte 28, 2044.

[3]) Vergl. Ann. d. Chem. 288, 328 und 289, 133.

gegossen und so lange unter Zusatz von wenig Aether mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Die ätherische Schicht wird abgehoben und mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Der Aether wird verdampft und das zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt.

Unter 15 mm Druck geht das Dihydrochlor-*m*-cymol bei 106° als farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Oel über.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}Cl$.
Procente: Cl 17.15.
Gef. » » 16.93.

Wie seine früher beschriebenen Analoga wird es durch 95procentige Schwefelsäure unter stürmischer Salzsäureentwicklung und Rückbildung des Ketons zersetzt. Durch Brom und Chinolin konnte es dehydrirt werden, genau so, wie bei den anderen früher behandelten Hydrochloriden am angeführten Orte beschrieben wurde. Es lieferte dabei das

5-Chlor-1.3-cymol.

Dieses stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche unter Atmosphärendruck ohne Zersetzung bei 222—223° destillirt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 21.06.
Gef. » » 20.90.

Durch Nitrirung lässt es sich wie das *s*-Chlorxylol in ein Trinitroproduct überführen, in das

2.4.6-Trinitro-5-chlor-1.3-cymol,

welches aus heissem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 124—125° krystallisirt. In Chloroform ist es leicht löslich. Beim Erhitzen sublimirt es und riecht dann intensiv nach Moschus.

Analyse: Ber. Procente: N 13.8.
Gef. » » 13.8, 13.9.

Wie beim Trinitro-*s*-chlorxylol liess sich das Chlor durch Kalilauge nicht gegen Hydroxyl austauschen.

Mit Anilin liefert es dagegen das

5-Anilido-2.4.6-trinitro-1.3-cymol.

Zur Darstellung des Körpers erhitzt man das eben beschriebene Trinitrochlorcymol mit überschüssigem Anilin etwa 2 Stunden auf 160°, löst das ausser Reaction gebliebene Anilin in Salzsäure und krystallisirt die zurückbleibende Krystallmasse unter Entfärbung mit Thierkohle aus Alkohol um. Der Körper bildet seidenglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 155°.

Analyse: Ber. Procente: N 15.55.
Gef. » » 15.39.

2.4.6-Trinitro-1.3.5-cymidin.

Erhitzt man das oben beschriebene Trinitrochlorcymol mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf ca. 130°, oder siedet man es am Rückflusskühler mit alkoholischem Ammoniak unter dem Druck einer Quecksilbersäule von etwa 30 cm, so krystallisiren nach dem Einengen schöne, weisse, chlorfreie Krystalle vom Schmelzpunkt 103—104°.

Analyse: Ber. Procente: N 19.71.
Gef. » » 19.27.

Dihydromonochlor-*m*-isobutyltoluol.

(Methyl-1-isobutyl-3-chlor-5-cyclohexadien.)

Das Methyl-1-isobutyl-3-cyclohexenon-5 [1]) liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid nach der oben gegebenen Vorschrift ein Dihydrochlorisobutyltoluol, welches unter 15 mm Druck bei 113—115° siedet. Es ist ein stark lichtbrechendes Oel, welches mit 95procentiger Schwefelsäure stürmisch Salzsäure entwickelt und das Keton zurückbildet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.13.
Gef. » » 18.44.

Wird es mit Brom und Chinolin behandelt, so liefert es das

5-Chlor-3-isobutyltoluol,

welches bei Atmosphärendruck unzersetzt von 234—235° siedet.

Dihydromonochlor-*m*-hexyltoluol.

(Methyl-1-hexyl-3-chlor-5-cyclohexadien.)

Es wurde aus dem Methyl-1-hexyl-3-cyclohexenon-5 wie seine Analogen dargestellt und siedet bei 25 mm Druck von 148—150°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.62.
Gef. » » 16.40.

Durch Brom und Chinolin wird es dehydrirt und giebt

5-Chlor-3-hexyltoluol,

das bei gewöhnlichem Druck von 273—275° unzersetzt siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.78.
Gef. » » 16.37.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

[1]) Ann. d. Chem. 288, 336.

31. E. Knoevenagel: Ueber eine Darstellungsweise des Benzylidenacetessigesters.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Durch eine ganze Reihe von Versuchen wurde festgestellt[1]), dass primäre oder secundäre Amine ein Molekül irgend eines Aldehyds mit zwei Molekülen eines Körpers vom Typus des Acetessigesters zu condensiren vermögen.

Bringt man zum Beispiel ein Molekül Benzaldehyd mit zwei Molekülen Acetessigester zusammen und setzt bei Zimmertemperatur geringe Mengen einer primären oder secundären Base (für gewöhnlich Diäthylamin oder Piperidin) hinzu, so erhält man unter Wasserabspaltung Benzylidendiacetessigester.

Bei einem solchen Versuche zur Darstellung des Esters, welchen W. Renner zufällig unter Abkühlung mit starker Kältemischung anstellte, schied sich anstatt des Benzylidendiacetessigesters ein Körper von den Eigenschaften des Benzylidenacetessigesters ab; das zweite Molekül Acetessigester war dabei ausser Reaction geblieben. Eine Wiederholung des Versuches mit gleichen Molekülen Benzaldehyd und Acetessigester zeigte, dass man den Benzylidenacetessigester in fast quantitativer Ausbeute erhält, wenn man nur für andauernde Kühlung mit guter Kältemischung Sorge trägt.

Zur Darstellung des Esters mischt man 100 g (1 Mol.) Acetessigester mit 82 g (1 Mol.) Benzaldehyd, kühlt das Gemisch mit Kältemischung (Eis und Kochsalz) bis auf mindestens -5^0 und fügt alsdann 1 g Piperidin, welches man zuvor zweckmässig mit 2 g Alkohol verdünnt hat, allmählich hinzu, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur des Condensationsgemisches nicht über -5^0 steigt. Wenn alles Piperidin eingetragen ist, kühlt man noch 12—24 Stunden andauernd unter -5^0 ab. Schon nach etwa einer Stunde macht sich die Reaktion durch eingetretene Trübung (Wasserabscheidung) bemerkbar, und nach 12—24 Stunden erstarrt gewöhnlich die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Benzylidenacetessigester, den man, nach dem Zerdrücken in einer Reibschale, absaugt. Aus der Mutterlauge, die übrigens nur in geringer Menge erhalten wird, scheidet sich noch mehr Benzylidenacetessigester ab, wenn man sie unter erneutem Zusatz von wenig Piperidin in die Kältemischung zurück stellt. Im Ganzen wurden aus 100 g Acetessigester 160 g Benzylidenacetessigester — entsprechend 95 pCt. der theoretischen Ausbeute — erhalten.

Der so gewonnene Benzylidenacetessigester schmilzt, aus Aether krystallisirt, bei 60—61° und ist im Uebrigen vollkommen identisch mit dem nach Claisen's Methode dargestellten Producte.

---

[1]) Ann. d. Chem. 281, 25. Diese Berichte 27, 2345.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$.

Procente: C 71.61, H 6.42.

Gef. » » 71.51, » 6.55.

Condensirt man bei Zimmertemperatur, oder kühlt man nur 4—5 Stunden mit Kältemischung und lässt dann bei Zimmertemperatur stehen, so liefert selbst ein Gemenge von einem Molekül Acetessigester mit einem Molekül Benzaldehyd den Benzylidendiacetessigester, indem ein Theil des Benzaldehyds alsdann ausser Reaction bleibt.

Nach den vorliegenden Versuchen kann man die Condensation des Benzaldehyds mit Acetessigester durch Diäthylamin oder Piperidin ganz nach Belieben leiten: Bei niederer Temperatur (unter -5^0) tritt ein Molekül Benzaldehyd mit einem Molekül Acetessigester in Reaction, während bei einer Temperatur, die nur $20-30^0$ höher liegt, ein Molekül Benzaldehyd sich mit zwei Molekülen Acetessigester condensirt.

Es hat den Anschein, als ob in beiden Fällen stets erst Benzylidenacetessigester gebildet wird, der aber bei höherer Temperatur sich sofort mit noch nicht in Reaction getretenem Acetessigester zum Benzylidendiacetessigester in bekannter Weise zusammenlagert, während bei niederer Temperatur diese Zusammenlagerung ausbleibt.

Die beschriebene Methode zur Darstellung des Benzylidenacetessigesters hat vor der bekannten, von Claisen herrührenden, den Vorzug grösserer Bequemlichkeit und übertrifft sie auch in Bezug auf Ausbeute.

Später werde ich über eine grosse Zahl ähnlicher Condensationen berichten, welche zeigen, dass die verschiedensten Aldehyde — wie früher mit zwei Molekülen eines Körpers vom Typus des Acetessigesters — nun auch mit einem Molekül eines solchen Körpers durch die erwähnten Amine condensirt werden können, und oft selbst bei solchen Aldehyden, deren Eigenschaften verbieten, die Condensation nach Claisen's Methode mittels Salzsäure vorzunehmen.

Auch mit der Aufklärung des Chemismus der condensirenden Wirkung der Amine bin ich zur Zeit beschäftigt. Von den bis jetzt erhaltenen Resultaten sei nur kurz mitgetheilt, dass die von verschiedenen Seiten zum grossen Theil früher schon untersuchten Condensationsproducte der Aldehyde mit primären und secundären Aminen eine Rolle dabei spielen.

Bei der Condensation von Benzaldehyd mit Acetessigester durch Piperidin findet beispielsweise zunächst eine Vereinigung des Benzaldehyds mit dem Piperidin nach der Gleichung statt:

$$C_6H_5.CHO + 2C_5H_{10}NH = H_2O + C_6H_5.CH:(NC_5H_{10})_2.$$

Das so gebildete Benzylidenbispiperidin reagirt, wie Versuche zeigten, mit Acetessigester in der Weise, dass das Benzyliden mit zwei beweglichen Wasserstoffatomen des Acetessigesters seinen Platz austauscht und zwar bei niederer Temperatur nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH : (NC_5H_{10})_2 + CH_3CO . CH_2 . COOC_2H_5 = 2\,C_5H_{10}NH + \begin{matrix} CH_3CO . C . COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; \ddot{} \\ C_6H_5 . CH \end{matrix}$$

und bei höherer Temperatur (wenigstens im Effect) nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH : (NC_5H_{10})_2 + 2\,CH_3CO . CH_2 . COOC_2H_5 = 2\,C_5H_{10}NH + \begin{matrix} CH_3CO . CH . COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; \dot{} \\ C_6H_5 . CH \\ \quad\quad\quad\quad\;\; \dot{} \\ CH_3CO . CH . COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Wie man sieht, wird das Piperidin bei der Reaction stets zurückgebildet. Das erklärt, weshalb wenig Piperidin (bis zu $^1/_{100}$ Molekül) grosse Mengen Aldehyd und Acetessigester zu condensiren vermag.

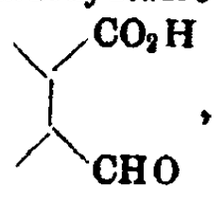
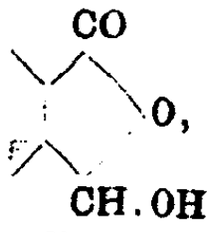
Später werde ich auch über diese und ähnliche Versuche eingehende Mittheilung machen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

32. C. Liebermann: Zur Tautomerie der o-Aldehydsäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

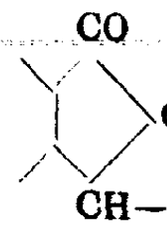
Das ausgezeichnete Beispiel von Tautomerie, welches die beiden zugänglichsten *o*-Aldehydsäuren, die Opian- und Phtalaldehydsäure darbieten[1]), indem sie bald als wahre Aldehydsäuren,  , bald als Oxyphtalide,  , reagiren, war für mich die Veranlassung, einige der neuerdings bekannt gewordenen Aldehydreagentien an ihnen zu probiren.

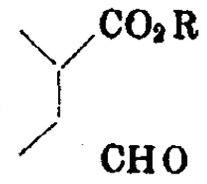
---

[1]) Darüber siehe auch die Arbeiten von Liebermann, Liebermann u. Kleemann, Bistrzycki, Wegscheider, Racine, Allendorff u. A.

Dem Semicarbazid gegenüber erwiesen sie sich dabei als wahre Aldehyde. Bei der Reaction von Doebner[1]) mittels Brenztraubensäure und Naphtylamin, wobei Aldehyde als Alkylcinchoninsäuren ausfallen, ergaben sich zwar auch Niederschläge, die aber nicht die gesuchten Verbindungen sind, da sie auch bei Ausschluss von Brenztraubensäure aus *o*-Aldehydsäuren und aromatischer Basen entstehen.

Ihre leichte Bildung beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Opian- bezw. Phtalaldehydsäure und Basen ist vielmehr der Grund, dass die Brenztraubensäure, wenigstens unter den Bedingungen der Doebner'schen Vorschrift gar nicht erst zur Einwirkung gelangt[2]). Die entstandenen Verbindungen leiten sich, wie unten gezeigt wird, von der Oxyphtalidformel ab, deren Hydroxyl in ihnen durch den Rest des aromatischen Amins ersetzt erscheint.

Eine Verbindung dieser Formel  , habe ich zwar schon früher[3]) beim Kochen der eisessigsauren Lösung von Opiansäure mit Anilin kennen gelehrt; höchst auffallend ist aber die neue Wahrnehmung, dass diese Reaction auch schon in der Kälte beim einfachen Vermischen alkoholischer Lösungen in kürzester Zeit und fast quantitativ eintritt. Das Bestreben der *o*-Aldehydsäuren nach der tautomeren Oxyphtalidform zu reagiren ist hier also so stark, dass es selbst dasjenige der Salzbildung zwischen Säure und Basis überwindet. Dies Verhalten habe ich an den beiden genannten Säuren mit einer Anzahl primärer und secundärer aromatischer Basen verfolgt, und bei denjenigen von mittlerer Alkalinität gleichmässig bestätigt gefunden. Sehr starke Basen wie Piperidin zeigen es nicht, wohl wegen des die Oberhand gewinnenden Bestrebens zur Salzbildung; ebenso fehlt es sehr schwachen Basen, wie z. B. dem Diphenylamin. Tertiäre Basen, wie Chinolin u. A. geben die Reaction überhaupt nicht.

Der normale Opiansäureester,  , reagirt sowohl gegen Semicarbazidlösung wie gegen β-Naphtylamin rein aldehydisch.

Es schien daher denkbar, dass die obigen Reactionen nach der ψ-Form vielleicht darauf zurückzuführen wären, dass die

[1]) Ann. d. Chem. 242, 265 und 249.

[2]) Es soll damit nicht gesagt sein, dass nicht möglicherweise geeignete Bedingungen gefunden werden könnten, unter denen auch bei den *o*-Aldehydsäuren die Doebner'sche Reaction ausführbar ist.

[3]) Diese Berichte 19, 2284.

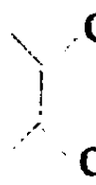
Opiansäure in alkoholischer Lösung bereits hauptsächlich Opiansäure-ψ-ester wäre, in den sie ja, wie Kleemann und ich[1]) gezeigt haben bei einigem Kochen mit Alkohol so leicht übergeht.

Es liess sich aber sowohl direct nachweisen, dass in der benutzten alkoholischen Lösung die Opiansäure noch grösstentheils als solche vorhanden ist, als auch dass Opiansäure-ψ-ester selbst unter den Bedingungen der obigen Reaction auf β-Naphtylamin ohne Einwirkung ist. Auch geben Lösungen in reinem Aceton dasselbe Resultat und selbst die heissen wässrigen Lösungen von Opiansäure und β-Naphtylamin liefern beim Mischen statt der Salze die neuen Verbindungen.

Auf die ψ-Form dieser Verbindungen wurde aus ihrer Unlöslichkeit in kalter Sodalösung geschlossen. Doch bleiben sie darin nicht immer dauernd unlöslich, sondern geben, zumal die Verbindungen mit den primären Basen, nach Tagen häufig in Lösung. Es gelang so auch in einem Fall, das dabei entstehende normale Natronsalz



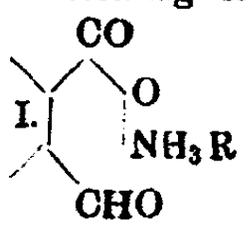
und daraus durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure die freie Säure



zu fassen. Die letztere ist aber sehr unbeständig und geht schon beim Trockenwerden in die tautomere frühere ψ-Form zurück. Ammoniak wirkt wie Soda, aber weitaus schneller.

Die Annahme, dass die obigen Combinationen mittels des Stickstoffs der Basen erfolgen, rechtfertigt sich durch das vorstehend über die Wirkung primärer und secundärer gegenüber tertiären Basen Gesagte wie auch dadurch, dass diese Verbindungen bei langem Kochen mit Barytwasser mehr oder weniger leicht sich in die Ausgangsproducte zurückspalten.

Vielleicht lässt sich übrigens für diese Verbindungen der *o*-Aldehydsäuren mit Basen der Begriff der Tautomerie besser durch folgende Vorstellung ersetzen: Die *o*-Aldehydsäure wirkt zuerst salzbildend:

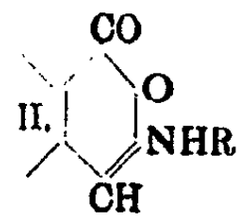


, gleich darauf erfolgt zwischen den *o*-Substituenten

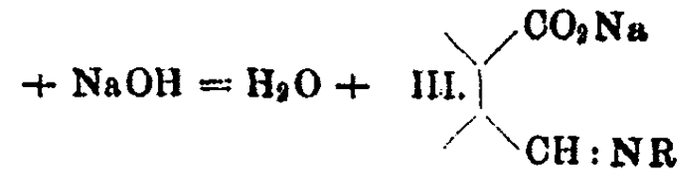
---

[1]) Diese Berichte **20**, 882.

unter Wasseraustritt der Zusammenschluss zu einem sechsgliedrigen Ringe:



Schwache Alkalien (Soda, Ammon) können den Ring zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff öffnen nach der Gleichung:



. Danach können primäre und secundäre Basen noch die Form II erleiden; die secundären Basen aber nicht in die Form III übergehen, was auch mit dem beobachteten Verhalten stimmt. Je nachdem nun primäre Basen den Uebergang von II zu III leichter oder schwerer erleiden, würde man sie, nach dem landläufigen Begriff der Tautomerie, der einen oder der anderen tautomeren Form zuzählen.

Opiansäuresemicarbazon,

$$C_6H_2(OCH_3)_2{<}\begin{matrix}CO_2H\\CH:N.NH.CO.NH_2\end{matrix}$$

Fein gepulverte Opiansäure (4 g) löst sich beim Umschütteln fast sofort in dem nach Thiele[1]) bereiteten kalten wässrigen Semicarbazidreagens (100 ccm) auf. Filtrirt man nun rasch, so scheidet sich alsbald aus dem Filtrat die neue Verbindung in schönen glänzenden schweren Nadeln ab. Man kann für dieselbe Menge Reagens auch beträchtlich mehr Opiansäure anwenden, aber dann erfolgt die Abscheidung des Semicarbazons schon noch ehe alle Opiansäure in Lösung gegangen ist, und man erhält dann leicht ein mit unveränderter Opiansäure gemischtes Product. Zweckmässig löst man daher die Opiansäure für sich in etwa ihrem 4—5fachen Gewicht Eisessig, und vermischt mit dem ca. $2^1/_2$fachen Volum des Reagens. Man verdünnt mit etwas Wasser, erwärmt zur Wiederauflösung und erhält beim Erkalten die Verbindung reichlich und gut auskrystallisirt. Aus heissem Eisessig lässt sie sich, wenn man längeres Kochen vermeidet, unter nachträglichem Wasserzusatz umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3O_5$.

Procente: C 49.44, H 4.87, N 15.73.

Gef. » » 49.56, » 4.67, » 15.29.

Die Verbindung schmilzt bei 187°. In ihren Löslichkeitsverhältnissen gleicht sie der Opiansäure sehr; in Benzol und Aether ist sie

[1]) Ann. d. Chem. 183, 19.

sehr schwer, in Alkohol leicht löslich, in heissem Wasser zeigt sie eine mittlere Löslichkeit. In kalter Sodalösung löst sie sich momentan. Gewöhnliche Salzsäure löst die Verbindung in der Kälte nicht, rauchende Salzsäure sogleich; bei sofortigem Wasserzusatz fällt die Verbindung unverändert wieder aus.

Die obenerwähnte Löslichkeit der trocknen Opiansäure in dem Semicarbazidreagens zeigt, dass, vor der Bildung des Semicarbazons in 1ter Phase eine vorübergehende Salzbildung von Semicarbazid mit Opiansäure eintritt.

Opiansäuresemicarbazon kommt nach längerem (z. B. $^1/_4$ stündigem) Kochen mit Eisessig aus demselben beim Erkalten nicht wieder heraus. Durch Eindampfen auf ein kleines Volum und Wasserzusatz erhält man statt ihrer eine neue Verbindung in bei 164° schmelzenden Nadeln, welche in Soda unlöslich sind. Ueberhaupt stimmte letztere Verbindung in allen Eigenschaften mit dem von Bistrzycki und mir[1]) früher aus Opiansäure und Hydrazin erhaltenen Opiazon

$$C_6H_2(OCH_3)_2<\begin{matrix}CO\,.\,NH\\ CH:N\end{matrix}$$

überein. Dies bestätigte auch die Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}NO_3$.

Procente: C 58.25, H 4.86, N 13.59.
Gef. » » 58.39, » 5.08, » 13.75.

Der Eisessig bewirkt also in dem Opiansäuresemicarbazon eine weitere Condensation, es entsteht aber nicht das zu erwartende Opiansäuresemicarbazonsäureamid: $C_6H_2(OCH_3)_2<\begin{matrix}CO\,.\,N\,.\,CO\,.\,NH_2\\ CH:N\end{matrix}$, sondern es wird gleichzeitig der Harnstoffrest CONH als Kohlensäure und Ammoniak abgespalten, wie sich auch beim Arbeiten im zugeschmolzenen Rohr durch geeignete Versuchsanordnung leicht direct nachweisen liess.

Bei längerem (z. B. $^1/_2$ stündigem) Kochen mit starker Salzsäure geht Opiansäuresemicarbazon noch in eine andere Verbindung über, die sich bei Wasserzusatz und Abkühlen ausscheidet. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in bei 225° schmelzenden Nadeln die in Soda nicht löslich sind. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid die tiefblaue Färbung der Normethylopiansäurederivate. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem Normethylopiazon $C_6H_2(OH)(OCH_3)<\begin{matrix}CO\,.\,NH\\ CH:N\end{matrix}$ von V. Jacobson[2]) was auch die Analyse bestätigte.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O_3$.

Procente: C 56.26, H 4.16, Cl 14.58.
Gef. » » 56.54, » 4.51, » 14.42.

[1]) Diese Berichte 26, 552. [2]) Diese Berichte 27, 1420.

Die Bildung erfolgt also entsprechend wie durch Eisessig, nur dass hier noch zugleich die leichter bewegliche Methylgruppe der Opiansäure durch die Salzsäure abgespalten wird.

Opiansäure-*n*-methylestersemicarbazon,

$$C_6H_2(OCH_3)_2<\begin{matrix}CO_2CH_3\\CH:N.NH.CO.NH_2\end{matrix}.$$

Diese Verbindung entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Opiansäure-*n*-methylesters mit Thiele's Semicarbazidlösung. Das Product erstarrt zu Nadeln, die aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt bei 204° schmelzen. Dieselben sind in kalter Soda unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}N_3O_5$.

Procente: C 51.24, H 5.34, N 14.94.

Gef. » » 51.64, » 5.46, » 14.86.

Gemäss der Wirkung des Semicarbazids gegen die Aldehydgruppe der Opiansäure sollte man erwarten, dass ersteres gegen Opiansäure-ψ-ester $C_6H_2(OCH_3)_2<\begin{matrix}CO\\\\CH.OR\end{matrix}>O$ unwirksam sein würde. Dies war aber auch bei Anwendung völlig reinen Opiansäure-ψ-äthylesters nicht der Fall. Vielmehr entsteht als Endproduct dasselbe Opiansäuresemicarbazon wie bei Anwendung freier Opiansäure

Ber. für $C_{11}H_{13}N_3O_5$.

Procente: C 49.44, H 4.87.

Gef. » » 49.64, » 5.01.

Der äussere Verlauf der Reaction ist aber ein ganz verschiedener. Die Reaction geht nicht momentan und quantitativ wie dort vor sich, sondern sehr allmählich nach Tagen und bleibt auch dann noch unvollständig. Die Ursache, dass überhaupt Reaction eintritt, liegt wohl darin, dass Opiansäure-ψ-ester in stark wässrigem Spiritus allmählich theilweise dissociirt wird und jedesmal die so frei werdenden Opiansäuremoleküle sich sogleich mit dem Semicarbazid verbinden.

Phtalaldehydsäuresemicarbazon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H\\CH:N.NH.CO.NH_2\end{matrix}.$$

Aus kaltgesättigter Lösung von Phtalaldehydsäure in Eisessig und Semimicarbazidreagens ausfallend. Schöne Nadeln, Schmelzpunkt 202°, sehr schwer in heissem Eisessig löslich, fast unlöslich in Aether. In kalter Sodalösung löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O_3$.

Procente: C 52.17, H 4.35, N 20.28.

Gef. » » 52.13, » 4.40, » 20.06.

Bei längerem Kochen mit Eisessig geht die Verbindung in Lösung und kommt dann erst beim Verdampfen des Eisessigs wieder

heraus. Sie ist nun umgewandelt, das Product in Soda unlöslich und aus siedendem Wasser in prächtigen Nadeln krystallisirbar, die bei 183—184° schmelzen. Sie sind mit dem von Bistrzycki und mir (l. c.) und von Gabriel und Neumann[1]) beschriebenen Phtalazon $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,NH\\CH:N\end{matrix}$ identisch.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2O$.

Procente: C 65.70, H 4.11.

Gef. » » 66.04, » 4.26.

Die Umwandlung entspricht also der der analogen Opiansäureverbindung.

Kalt oder in gelinder Wärme gesättigte alkoholische Lösungen von Opiansäure oder Phtalaldehydsäure[2]) mit ebensolchen Lösungen von α- und β-Naphtylamin, Aethylanilin, Tetrahydrochinolin, Tetrahydrochinaldin u. a. primären und secundären aromatischen Basen im äquivalenten Mengenverhältniss gemischt geben nach einiger Zeit (15 Minuten bis einige Stunden) schöne Krystallisationen der zugehörigen in der Einleitung schon näher charakterisirten Opian- bezw. Phtalaldehydsäureamide in reichlicher Menge. Aus Alkohol lassen sie sich umkrystallisiren. Kalte Soda löst sie nicht. Durch längeres Kochen mit Barytwasser werden sie in die Componenten zerlegt. Mit rauchender Salzsäure übergossen werden sie gelb, die der Opiansäure intensiv citronengelb, Wasserzusatz verwandelt sie dann in einen weissen Brei meist der Ausgangsverbindung. Alkoholische Salzsäure zerlegt sie allmählich in die Componenten

Opiansäure-α-naphtylamid $C_6H_2(OCH_3)_2<\begin{matrix}CO\\\\CH.NH.C_{10}H_7(\alpha)\end{matrix}>O$

oder $C_6H_2(OCH_3)_2<\begin{matrix}CO\\\diagdown\\CH\end{matrix}\!\!>\!O\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7(\alpha)$[3]). Schmp. 212° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}NO_4$.

Procente: C 71.64, H 5.07.

Gef. » » 71.65, » 5.16.

---

[1]) Diese Berichte 26, 523.

[2]) Von der Phtalaldehydsäure wurden nur die Verbindungen mit β-Naphtylamin und Tetrahydrochinolin genauer untersucht; eine Anzahl anderer wird Hr. cand. Glogauer demnächst beschreiben.

[3]) Von den, auch bei den folgenden Verbindungen, möglichen beiden gleichberechtigten Formeln werde ich im Folgenden der Kürze wegen mich nur der ersteren bedienen.

Opiansäure-β-naphtylamid $C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{matrix} CO \\ >O \\ CH.NHC_{10}H_7(\beta) \end{matrix}$.

Schmp. 213°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}NO_4$.

Procente: C 71.64, H 5.07.

Gef. » » 71.95, » 5.29.

Die Ausbeute ist bei Anwendung möglichst geringer Mengen Alkohol quantitativ. Desgleichen bei Benutzung von durch die Kaliumbisulfitverbindung gereinigtem Aceton als Lösungsmittel. Dieselbe Verbindung entsteht ferner auch beim Mischen heisser wässriger Lösungen gleicher Mol. Opiansäure und β-Naptylamin. Auf Porzellan ohne jede Temperaturerhöhung getrocknet gab die in letzterer Art dargestellte Verbindung die Zahlen:

Gef. Procente: C 71.53, H 5.19

und den richtigen Schmp. 212°.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Opiansäure-β-naphtylamid mit orangerother Farbe.

In kalter Sodalösung ist das Opiansäure-β-naphtylamid unlöslich; lässt man es mit etwas stärkerer (10—15procentiger) Sodalösung unter öfterem Umschütteln stehen, so ist es nach 1 oder 2 Tagen in einen Krystallbrei verwandelt, der, je nach der Schnelligkeit der Umwandlung, das Aussehen der Ausgangssubstanz hat oder glitzernde gelbliche Blättchen bildet. Die neue Substanz ist ein in der Sodalösung unlösliches Natronsalz; in reinem Wasser ist sie sehr leicht löslich, wird aber durch Zusatz von Sodalösung und bei passender Concentration allmählich in hübschen langen Blättchen abgeschieden.

Sie ist opiannaphtylaminsaures Natron,

$$C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{matrix} CO_2Na \\ CH:NC_{10}H_7 \end{matrix},$$

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}NO_4Na$.

Procente: Na 6.44.

Gef. » » 6.44.

Aus der wässrigen Lösung des Salzes wird durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure die Opian-β-naphtylaminsäure,

$$C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{matrix} CO_2H \\ CH:NC_{10}H_7(\beta) \end{matrix},$$

gefällt. Salzsäure darf man zur Fällung nicht anwenden, weil ein Ueberschuss derselben den Niederschlag wieder löst, deshalb ist auch ein bedeutenderer Ueberschuss an Essigsäure noch theilweise schädlich. Die Fällung mit Salzsäure ist im ersten Augenblicke sehr charakteristisch eigelb, wird aber gleich wieder farblos — wahrscheinlich zerfällt ein zuerst gebildetes (gelbes) Chlorhydrat wieder — neuer Zusatz von Salzsäure ruft noch ein paar Mal die Gelbfärbung hervor, dann aber geht die Substanz grösstentheils in Lösung und lässt sich

nun nicht mehr sicher fassen. Nach einigen Tagen zerlegt sie sich durch Salzsäure in Opiansäure und β-Naphtylamin.

Die freie Opian-β-naphtylaminsäure feucht aufbewahrt bleibt noch einige Zeit der Hauptmenge nach in kalter Sodalösung löslich; doch verminderte sich die Löslichkeit selbst bei dem Trocknen, das ohne Wärmezufuhr auf Thon und dann im Vacuumexsiccator stattfand, sehr beträchtlich. Schliesslich war ein grosser Theil in die frühere ψ-Form übergegangen. Der Schmelz(Zersetzungs-)punkt wurde wohl dadurch unscharf von 195—200° gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}NO_4$.

Procente: C 72.11, H 5.31.
Gef. » » 71.64, » 5.07.

Opian-β-naphtylamidsäuremethylester,

$$C_6H_2(OCH_3)_2{<}\begin{matrix}CO_2CH_3\\CH:NC_{10}H_7\,(\beta)\end{matrix}$$

aus Opiansäure-*n*-methylester und β-Naphtylamin. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in hübschen Blättern, die bei 131° schmelzen. In Soda unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}NO_4$.

Procente: C 72.20, H 5.44, N 4.01.
Gef. » » 72.07, » 5.49, » 4.21.

Opiansäureäthylanilid, $C_6H_2(OCH_3)_2{<}\begin{matrix}CO\\>O\\CH\,.\,N(C_2H_5)\,(C_6H_5)\end{matrix}$

aus Alkohol, hübsche Blätter, Schmp. 116—117°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_4$.

Procente: C 69.00, H 6.06.
Gef. » » 68.76, » 6.06.

Wird von kaltem Ammoniak nach $^1/_4$ Stunde, von Soda nach einem Tage gelöst und unter Abscheidung von Aethylanilin gespalten.

Opiansäuretetrahydrochinolid, $C_6H_2(OCH_3)_2{<}\begin{matrix}CO\\>O\\CH\,.\,NC_9H_{10}\end{matrix}$

in Alkohol sehr schwer löslich. Schmp. 180°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{19}NO_4$.

Procente: C 70.15, H 5.85.
Gef. » » 70.18, » 5.98.

Opiansäuretetrahydrochinaldid, $C_6H_2(OCH_3)_2{<}\begin{matrix}CO\\<O\\CH\,.\,NC_{10}H_{12}\end{matrix}$

krystallisirte erst nach 24 Stunden aus. Schmp. 180°. Von kalter Soda auch nach Wochen nicht verändert; durch Ammoniak nach mehreren Tagen in die Componenten gespalten. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, nach 24 Stunden war die Verbindung in die Componenten zerlegt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{21}NO_4$.

Procente: C 70.79, H 6.19.

Gef. » » 70.36, » 6.35.

Phtalaldehydsäuretetrahydrochinolid, $C_6H_4\begin{cases}CO\\ >O\\ CH\,.\,N\,C_9H_{10}\end{cases}$

Nadeln, Schmp. 164—165°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO_2$.

Procente: C 76.98, H 5.66.

Gef. » » 76.58, » 5.62.

Verhalten gegen Soda und Ammoniak wie vorstehend.

---

33. C. Liebermann: Ueber den Aufbau eines isomeren Narcotins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wiederholt war im Verlauf der vorstehenden Arbeit vergeblich versucht worden, Opiansäure mit Cotarnin oder Hydrocotarnin in ähnlicher Weise wie die anderen Basen zu verbinden. Erstere reagiren aber in dieser Richtung als tertiäre Basen nicht, in welche Klasse ja auch das Cotarnin nach stattgehabter Salzbildung gehört. Allerdings hätte man auch so immer nur zu einem Isomeren des Narcotins und nicht zu diesem selbst gelangen sollen, weil im Narcotin der saure und basische Rest höchst wahrscheinlich nicht mittels Stickstoff-, sondern mittels Kohlenstoffbindung verknüpft sind.

In dem Wunsch zu einer Kohlenstoffsynthese zwischen Opiansäure und Hydrocotarnin und damit zum Narcotin nach der Gleichung:

$$C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}CO\\ >O\\ CH\,.\,OH\end{cases} + C_{12}H_{15}NO_3 = H_2O + C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}CO\\ >O\\ CH\,.\,C_{12}H_{14}NO_3\end{cases}$$

(= $C_{22}H_{23}NO_7$) zu gelangen, brachte ich das Gemisch der genannten beiden Verbindungen in äquimolekularem Verhältniss zuerst mit reiner, nitrosefreier [1]), concentrirter Schwefelsäure zusammen. Beim Eintragen der geringsten Mengen der Mischung zeigt sich sofort eine

---

[1]) Diese Schwefelsäure zeigt gegen Eisenvitriol, Diphenylamin, Brucin, Resorcin keine Reaction mehr, gegen Jodkalium-Stärkekleister dagegen noch eine Spur Violetfärbung, enthält also höchstens Spuren von Nitrose.

prächtig carminrothe Färbung der Schwefelsäure, die, da beide Componenten farblos reagiren, die Bildung einer neuen Verbindung anzeigt.

Obwohl die Rothfärbung recht beständig ist, thut man doch gut, die zu Grunde liegende Verbindung in etwas abgeänderter Weise darzustellen. Hierzu eignet sich vortrefflich die von Bistrzycki und Oehlert[1]) zur Condensation von Opiansäure mit Phenolen benutzte etwas verdünntere Schwefelsäure, von etwa 73 pCt. Gehalt an SO_4H_2, welche ich noch um soviel concentrirter anwendete, als die benutzte Menge Base zur Ueberführung in ihr Sulfat SO_4H_2 beansprucht. Man trägt die fein geriebene Mischung von Opiansäure und Hydrocotarnin, welche übrigens, offenbar in Folge von Salzbildung, zusammenbackt, in ihr $2^1/_2$ faches Gewicht dieser Schwefelsäure, die durch eine Kältemischung abgekühlt ist, ziemlich schnell ein, indem man für eine gute Durchmischung der Masse sorgt, die sich so gar nicht färbt. Man lässt über Nacht im Eisschrank oder einem kühlen Orte stehen, und trägt dann das Product in Eiswasser ein. Gewöhnlich fällt noch etwas unveränderte Opiansäure, die man durch Filtration zurückgewinnt. Das Filtrat wird durch überschüssige Sodalösung krümlig gefällt. Diese Fällung lässt sich sehr gut aus Alkohol umkrystallisiren, in dem die Verbindung in der Siedehitze stark löslich, in der Kälte fast unlöslich ist. Man erhält die Verbindung so in hübschen, weissen Nadeln oder Prismen. Die Ausbeute lässt Nichts zu wünschen übrig. Ich bezeichne die Verbindung, welche mit dem Narcotin gleich zusammengesetzt ist als Isonarcotin.

Isonarcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$. Die geringsten Stäubchen der Verbindung geben mit reiner conc. Schwefelsäure die obenerwähnte Carminfärbung, welche den schönsten Färbungen der Alkaloïdgruppe zuzurechnen ist. Dadurch ist die Verbindung leicht erkennbar und schon als Isomeres des Narcotins erwiesen, da letzteres sich in derselben Schwefelsäure mit schwach citronengelber Farbe löst. Man kann diese Rothfärbung auch benutzen, um kleine Mengen Hydrocotarnin zu identificiren, indem man die fragliche Probe mit Opiansäure gemischt in Schwefelsäure oder direct in opiansäurehaltige conc. Schwefelsäure einträgt. Cotarnin lässt sich ebenso, nachdem man die Probe mit Zink und Salzsäure zur Hydroverbindung reducirt hat, nachweisen; selbstverständlich auch umgekehrt Opiansäure. Spectroskopisch zeigt die Färbung nichts besonders Bemerkenswerthes; bei äusserster Verdünnung tritt ein unscharfer Streifen bei b. $^1/_2$ F auf. In der Lösung ist die Substanz zuerst unverändert, Wasserzusatz giebt eine klare, farblose Lösung; allmählich, namentlich bei Temperaturerhöhung, tritt eine Veränderung der conc. schwefelsauren Lösung ein, wonach Wasser gelbliche schleimige Flocken fällt.

---

[1]) Diese Berichte 27, 2632.

In siedendem Benzol ist die Verbindung löslich, Ligroïn fällt die Benzollösung. Aether löst wenig, Wasser nicht. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Die Substanz schmilzt unzersetzt bei 194°. Sie ist äusserst schwer verbrennlich und hinterlässt auf dem Platinblech eine starke Coaksschicht. Die Analyse muss daher mit Bleichromat ausgeführt werden.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7$.

Procente: C 63.92, H 5.57, N 3.39.

Gef. » » 64.01, » 5.89, » 3.51, 3.71.

In Ammoniak, Alkalien, Alkalicarbonaten ist die Verbindung unlöslich. Barytwasser löst sie bei längerem Kochen allmählich auf, indem sich ein isonarcotinsaures Salz $C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{matrix} CO_2\,ba \\ CH(OH).C_{12}H_{14}NO_3 \end{matrix}$ bildet. Nach dem Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure fällt Sodalösung einen Niederschlag, der nichts Anderes als Isonarcotin ist, so dass sich offenbar Wasser wieder abspaltet und so das Ausgangsproduct entsteht.

Eine Lösung von Isonarcotin in Eisessig blieb bei 130° unverändert.

In verdünnter Schwefelsäure und desgl. Salzsäure ist Isonarcotin leicht löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt aber aus nicht zu verdünnten Lösungen über Nacht fast vollständig wieder aus, und ist dann in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus wenig siedendem lässt es sich umkrystallisiren. Es hat die Formel $C_{22}H_{23}NO_7 . HCl + 2H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 7.41.

Gef. » » 7.03.

Ber. im entwässerten Salz: Procente: Cl 7.89.

Gef. » » » » » 7.78.

Isonarcotinchlorhydrat blieb ohne Wirkung auf ein Kaninchen, dem 0.06 g in 6 ccm Wasser in mehreren Absätzen kurz nach einander unter die Haut gespritzt wurden.

Noch schwerer löslich als das Chlorhydrat sind, wie meist bei Alkaloïden, das schön krystallisirende Bromhydrat und das Jodhydrat. Letzteres ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystalsirt aus siedendem Wasser in hübschen farblosen Nadeln. Das Nitrat bildet schwer lösliche Nadeln.

Das Platindoppelsalz bildet einen hellgelblichen Niederschlag.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{23}NO_7 . HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: Pt 15.73.

Gef. (nach Trocknen bei 100°) » » 15.84.

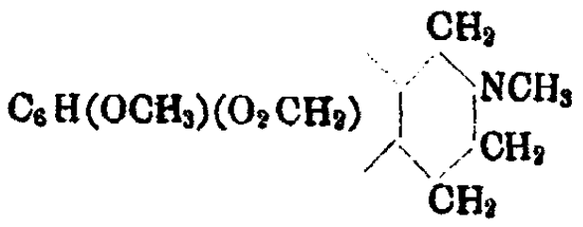
Das Goldsalz ist eine chamoisfarbene Fällung.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}NO_7 . HCl . AuCl_3$.

Procente: Au 25.98.

Gef. (bei 70° getr.) » » 25.99.

Diese charakteristischen Verbindungen lassen an der Isomerie mit Narcotin keinen Zweifel aufkommen. Dennoch muss man nach dem Vorstehenden annehmen, dass auch im Isonarcotin die Componenten im Sinne der eingangs angeführten Gleichung durch Kohlenstoffbindung zusammengehalten sind. Die Isomerie mit dem Narcotin lässt sich aber leicht daraus verstehen, dass im Hydrocotarnin



mehrere Kohlenstoffatome sich gleich gut zur Combination mit dem Opiansäurerest eignen.

Ich hoffe daher auch bei weiterer Fortsetzung der Versuche noch zum Narcotin selbst zu gelangen.

H. und T. und H. Smith [1]) haben unter dem Namen Gnoscopin ein Isomeres des Narcotins beschrieben, welches im Opium vorkommt und auch aus Narcotin durch Erhitzen mit Eisessig auf 130° entstehen soll. Mit dieser Verbindung ist, der davon vorliegenden Beschreibung nach, das Isonarcotin nicht identisch.

Versuche, welche ich angestellt habe, das Narcotin aus Mekonin und Cotarnin synthetisch darzustellen, haben bis jetzt nicht zum Ziele geführt. Desgleichen habe ich aus Mekonin und Hydrastinin und aus Opiansäure und Hydrohydrastinin bisher Hydrastin noch nicht wieder aufbauen können. Ich setze aber diese Versuche weiter fort.

Dagegen ist es mir geglückt, ein dem Isonarcotin analoges Alkaloïd aus Phtalaldehydsäure und Hydrocotarnin darzustellen. Ich will es Hydrocotarninphtalid nennen. Die Darstellung ist unter Ersatz der Opiansäure durch Phtalaldehydsäure ganz die obige. Die Ausbeute ist quantitativ.

Hydrocotarninphtalid, $C_6H_4\begin{cases}CO\\ >O\\ CH\end{cases}.C_{12}H_{14}NO_3$

ist dem Isonarcotin äusserlich und in seinen Lösungsverhältnissen ähnlich, zeigt aber die rothe Schwefelsäurereaction nicht. Vielmehr löst Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Es schmilzt bei 193°, ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und lässt sich daraus gut umkrystallisiren. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Es verbrennt sehr schwer.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}NO_5$.

Procente:	C	67.99,		H	5.38,	N	3.98.
Gef.	»	»	68.41, 67.89,	»	5.85, 5,68,	»	4.64, 4.11.

[1]) Jahresbericht der Chemie 1878, 873; Diese Berichte 26, R. 593.

Das Platindoppelsalz fällt in hellgelblichen Flocken.

Analyse: Ber. für $(C_{20}H_{19}NO_5.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 17.40.

Gef. » » 17.36.

Das Alkaloïd bildet ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Jodhydrat, das aus siedendem in schönen Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}NO_5.HJ$.

Procente: J 26.32.

Gef. » » 25.98.

Das Nitrat ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

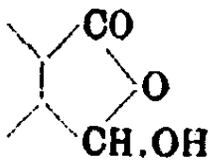
Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

34. K. Nencki: Ueber die Einwirkung von *o*-Aldehydosäuren auf Chinaldin bei Gegenwart von Chlorzink.

(Eingegangen am 16. Januar.)

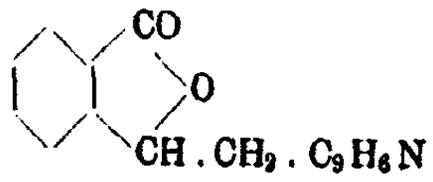
Prof. M. Nencki hat im Jahre 1894[1]) eine Anzahl complicirter aromatischer Aldehyde, bei Gegenwart von Chlorzink, auf Chinaldin wirken lassen und dabei gefunden, dass eine Condensation unter Wasserabspaltung (aus dem Sauerstoff der Aldehydgruppe mit Wasserstoffen der Methylgruppe des Chinaldins) erfolgt, so dass äthylenartige Condensationsproducte entstehen. Auch aus Opiansäure und Chinaldin erhielt er bei dieser Gelegenheit eine Verbindung, das »Opianylchinaldin«, welches nach der Gleichung:

$$C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)CHO + CH_3C_9H_6N = H_2O + C_{20}H_{17}NO_4$$

entsteht und die unerwartete Eigenschaft zeigte, in Alkalien unlöslich zu sein. Auf Wunsch des Hrn. Prof. v. Nencki habe ich diese Reaction der Opiansäure etwas weiter untersucht und zugleich Phtalaldehydsäure, als zweite o-Aldehydosäure in gleichem Sinne in Angriff genommen. Ich bin dabei zu dem Schlusse gelangt, dass hierbei die *o*-Aldehydosäuren nicht in der aldehydischen, sondern höchst wahrscheinlich in der tautomeren Oxyphtalidform  gegen die Methylgruppe des Chinaldins reagiren. Bei der Phtalaldehydsäure entstehen dabei gleichzeitig zwei Verbindungen, von denen die eine sich aus gleichen Molekülen beider Componenten, die andere aus zwei Molekülen.

[1]) Diese Berichte 27, 1974.

o-Aldehydosäure und einem Molekül Chinaldin bildet, welchen die Formeln

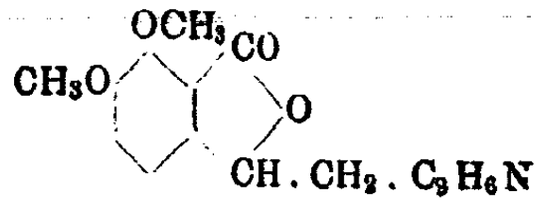


und beziehungsweise



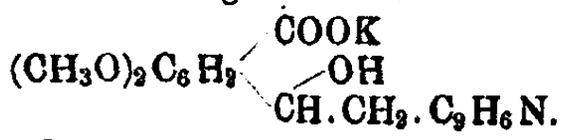
zukommen.

Dem bei Anwendung von Opiansäure entstehenden »Opianylchinaldin« von M. Nencki dürfte, da es in Kalilauge unlöslich ist, die Formel



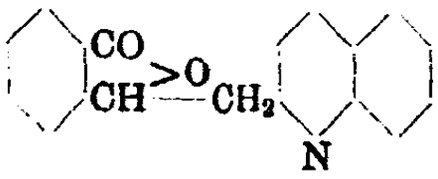
zuzuschreiben sein.

Beim längeren Kochen mit 30proc. Alkali löst sich das Opianylchinaldin offenbar unter Bildung des Salzes



Bei Zusatz von Säuren zu dieser Lösung fällt das Opianylchinaldin unverändert wieder aus.

Monophtalidylchinaldin,



Molekulare Mengen von Phtalaldehydsäure und Chinaldin werden mit etwas Zinkchlorid auf dem Wasserbade acht Stunden erhitzt und das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei ein Theil ungelöst bleibt. Die saure Lösung wurde mit Soda gefällt und das entstandene Monophtalidylchinaldin aus Alkohol umkrystallisirt. Weisse Nadeln, Schmp. 104°. Das Phtalidylchinaldin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}NO_2$.

Procente: C 78.54, H 4.73, N 5.09.

Gef. » » 78.20, » 5.03, » 5.09.

Um das Platindoppelsalz darzustellen, wurde zunächst das salzsaure Phtalidylchinaldin durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base bereitet. Auf Zusatz von Platin-

chloridlösung zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt das Platindoppelsalz als gelber, krystallinischer Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}O_2N.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 20.28.

Gef. » » 20.07.

Ebenso wurde das Goldsalz dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$.

Procente: Au 32.03.

Gef. » » 31.85.

Das Monophtalidylchinaldin besitzt basische Eigenschaften, was schon seine Darstellungsweise zeigt. Gegen kalte verdünnte und heisse conc. Alkalilösungen verhält es sich wie das entsprechende Opiansäurederivat.

Diphtalidylchinaldin, $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>O\right)_2.CH.C_9H_6N$.

Der bei der Condensation von Phtalaldehydsäure mit Chinaldin in verdünnten Säuren unlösliche Antheil wurde aus absolutem Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Es krystallisirt in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 192°. Die Analyse lässt erkennen, dass zwei Moleküle Phtalaldehydsäure mit einem Molekül Chinaldin, unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser, reagirt haben.

Das Diphtalidylchinaldin ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig, leichter in Benzol und unlöslich in Aether. Die Ausbeuten bei der Condensation betragen bis zu 50 pCt. der theoretischen, wobei auf das Diproduct 10 pCt. kommen.

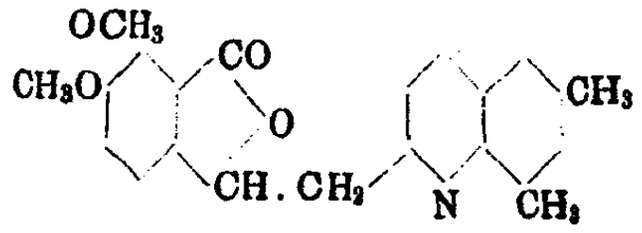
Analyse: Ber. für $C_{26}H_{17}O_4N$.

Procente: C 76.65, H 4.17, N 3.46.

Gef. » » 76.45, » 4.56, » 3.45.

Die mehrfach methylirten Chinoline verhalten sich bei der Condensation mit *o*-Aldehydosäuren dem Chinaldin ähnlich. Untersucht wurden die Verbindungen mit *o-p*-Dimethylchinaldin, welches letztere nach Panajotow[1]) dargestellt war.

Opianyl-*o-p*-dimethylchinaldin,



Weisse, fein verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 132°.

Leicht löslich in Säuren, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform.

[1]) Diese Berichte 20, 32.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{21}O_4N$.

Procente: C 72.72, H 5.78, N 3.86.

Gef. » » 72.57, » 5.90, » 4.17.

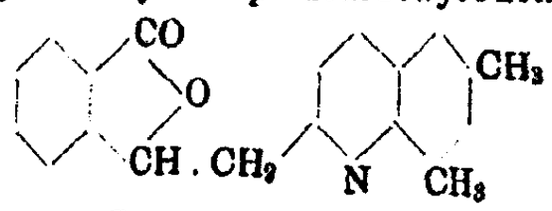
Das Platindoppelsalz bildet gelbe Krystalle.

Analyse: Ber. für $(C_{28}H_{21}O_4N \,.\, HCl)_2\,PtCl_4$.

Procente: Pt 15.25.

Gef. » » 15.02.

Monophtalidyl-*o*-*p*-dimethylchinaldin,



Weisse Nadeln vom Schmp. 116°, leicht löslich in Säuren, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform.

Unlöslich in verdünnten Alkalien.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}O_3N$.

Procente: C 78.94, H 5.92, N 4.62.

Gef. » » 78.79, » 6.01, » 4.60.

Diphtalidyl-*o*-*p*-dimethylchinaldin,

$$\left(C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}{>}O\right)_2 . CH . C_9H_9N(CH_3)_2,$$

Aus Eisessig umkrystallisirt, weisse Krystalle vom Schmp. 224°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas löslich in Benzol.

Entsteht in kleinen Mengen neben Monophtalidyl-*o*-*p*-dimethylchinaldin.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}O_4N$.

Procente: Pt 3.21.

Gef. » » 3.03.

Org. Lab. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

Berichtigung.

Jahrgang 28, Heft 16, S. 2650, Z. 1 v. u. ist einzufügen:

»Sein Schmelzpunkt liegt bei 71°.«

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

Sitzung vom 27. Januar 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 24. Januar 1896.

Der Vorsitzende sagt, der Vorstand habe beschlossen, aus Anlass des Kaiserlichen Geburtstages die heutige Sitzung nach Erledigung des geschäftlichen Theiles aufzuheben. Die Versammlung trennt sich darauf nach einem dreimaligen Hoch auf seine Majestät den deutschen Kaiser und König von Preussen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Mutermilch, W., Berlin;
Stern, Alfred,
Marwyk-Kooy, Joh. von, } Erlangen;
Allen, Charles K.,
Allemann, Gellert,
Henderson, William E.,
Mackay, Ebeneger,
Magruder, E. W.,
Smith, William A.,
Stoddard, William B., } Baltimore;
Knight, Dr. N., Virginia;
Lutter, Eduard,
Hirsch, Carl Freih. von,
Giebe, Georg, } Berlin;
Nötzel, Dr. Carl, Moskau;
Kramers, J., Katurgk bei London;
Rütten, G. M.,
Bruyn, B. R. de,
Scherpenzeel, L. van, } Leiden;
Schütze, Max, Charlottenburg;
Irancescani, Dr. L.,
Helbig, Dr. D., } Rom;

Arny, Henry V.,
Hall, William T.,
Kirchhoff, Bruno,
Lazell, E. W.,
Meyer, Frederik L., } Göttingen;
Ruete, O. M.,
Strohhardt, P.,
Timmermann, Dr. H.,
Werner, David T.,
Schneider, Dr. W., Giessen;
Garzarolli, Prof. Karl v., Prag;
Scherk, Ernst, Oldenburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Holde, Dr. D., Gerhardstr. 13 II, Berlin NW. (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);
Hess, Edgar, Friedrichstr. 17, Rostock (durch A. Michaelis und A. Töhl);
Lauffer, Hermann, Brühlstr. 5, Göttingen (durch O. Wallach und W. Kerp);
Kaufmann, Ludwig, Kaiserstr. 6, Würzburg (durch L. Mai und H. Ley);
Tymienicki, K. von, Pestalozzistr. 84 I, Charlottenburg (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);
Feilmann, Ernst, Clausiusstr. 7,
Benda, Louis, Alzenquai 24 I,
Goldberger, Anton von, Universitätsstr. 8,
Haller, R., Universitätsstr. 15,
Rötheli, E., Sonneckstr. 6, } Zürich (durch Fr. Feist und H. Büsdorf);
Sandmayer, Dr., } Physiolog. Institut, Marburg } (durch A. Kossel und H. Meyer);
Ruppel, Dr., }
Scriba, Hermann, Akademiestr. 2,
Weilandt, Heinrich, Plöckstr. 83,
Wiglow, Hermann, Plöckstr. 32, } Heidelberg } (durch F. Krafft und H. Trommsdorff);
Bourgeois, Dr. E., rue de Bosquet 22, Lüttich }
Auer, Conrad, Horburgst. 3, Basel (durch E. Rosenthal und C. Harries);
List, Ernst, Kalckreuthstr. 12, Berlin (durch C. Harries und W. Traube);
Parry, Ernest J., 40 Craven Str. London W.C. (durch R. Meldola und F. W. Streatfield).

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 24. Januar 1896.

Anwesend die Herren: H. Landolt, H. Drehschmidt, E. Fischer, S. Gabriel, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Schotten, H. Thierfelder, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will.

2. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die Herren H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.

3. Zum Redacteur wird Hr. F. Tiemann wiedergewählt.

4. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. F. von Dechend unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1886 angeführten Bedingungen wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2500 Mk. bewilligt.

5. Zum Ordner der Referate wird Hr. W. Will wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2000 Mk. pro 1896 bewilligt. Ausserdem werden Hrn. Will zur Honorirung besonderer Dienstleistungen und zur Bestreitung laufender, durch die Referate veranlasster Ausgaben 300 Mk. zur Verfügung gestellt.

6. Pro 1896 werden

für den Gehülfen	der Redaction . . .	1900 Mk.
» »	» des Schatzmeisters . .	1500 »
» »	» des Secretariats . . .	1000 »

bewilligt. Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen. Dem Gehülfen des Secretariats sollen, wenn er die Ausgabe der Bücher in der Bibliothek mit übernimmt, 1200 Mk. gezahlt werden.

7. Für Herstellung des Registers pro 1895 der Berichte werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

8. Zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar pro 1896 wiederum 300 Mk. zur Verfügung gestellt.

9. Die Publications-Commission wird beauftragt, über die zweckmässigste und billigste Herstellung der Jahresregister der Berichte neue Vorschläge zu machen.

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

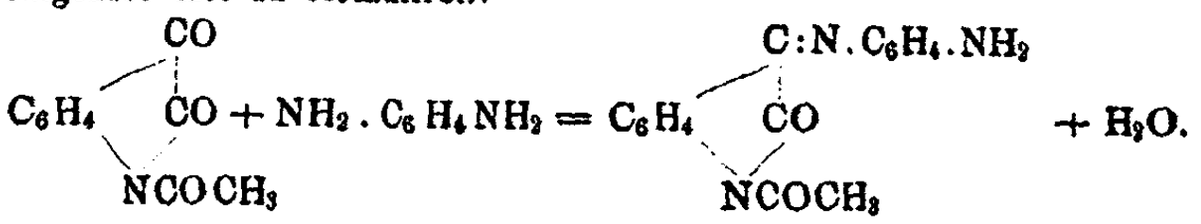
Mittheilungen.

35. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss des Isatins.

[III. Abhandlung.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

In unserer vorhergehenden Abhandlung über Derivate des Isatins[1]) erwähnten wir, dass bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Acetyl-*ps*-isatin ein anderer Körper entsteht, als durch Acetylirung des aus Isatin und *o*-Phenylendiamin gebildeten. Eine nähere Untersuchung überzeugte uns nun, dass in Wirklichkeit die Condensation von Acetyl-*ps*-isatin und *o*-Phenylendiamin nicht unter Austritt von zwei Molekeln Wasser, sondern nur einer stattfindet. Die Reaction wäre demnach in folgender Art zu formuliren:

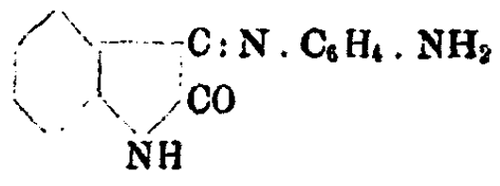


Dieses unerwartete Resultat lässt sich vielleicht auf ähnliche Ursachen zurückführen, die das Nichtzustandekommen von Oximen mancher Ketone oder der Ester gewisser Säuren erklären sollen.

Interessant ist das Verseifungsproduct des obigen Körpers; dasselbe besitzt nämlich ebenfalls eine Molekel Wasser mehr, als die aus Isatin und *o*-Phenylendiamin direct dargestellte Verbindung.

Um sich über die Constitutionsverhältnisse dieses Verseifungsproductes orientiren zu können, möge hier vorgreifend betont werden, dass dasselbe, ohne Veränderung zu erleiden, sich aus neutralen Lösungsmitteln umkrystallisiren lässt, unter der Einwirkung von Säuren aber in einen Körper übergeht, der identisch mit dem aus Isatin und *o*-Phenylendiamin dargestellten ist.

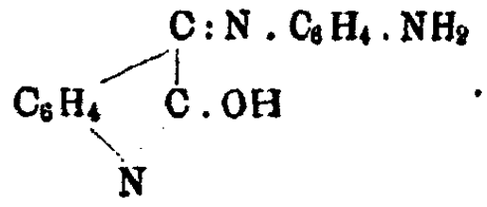
Es ist demnach nicht anzunehmen, dass dieses Verseifungsproduct grundsätzlich dieselbe Constitution besitzt, als das oben erwähnte Acetylproduct, dass es also im Sinne der Formel



zu formuliren wäre, da in diesem Falle absolut nicht einzusehen wäre, warum die Bildung des Azinringes nicht eintreten sollte. Es ist viel-

[1]) Diese Berichte 28, 2525.

mehr anzunehmen, dass, sobald die Verseifung stattgefunden hat und das in der verseifenden Lauge gelöste Product in Freiheit gesetzt wird, eine Verschiebung eines Wasserstoffatoms vor sich geht, welche das ursprüngliche Lactam zu einem Lactim umwandelt, entsprechend der Formel:

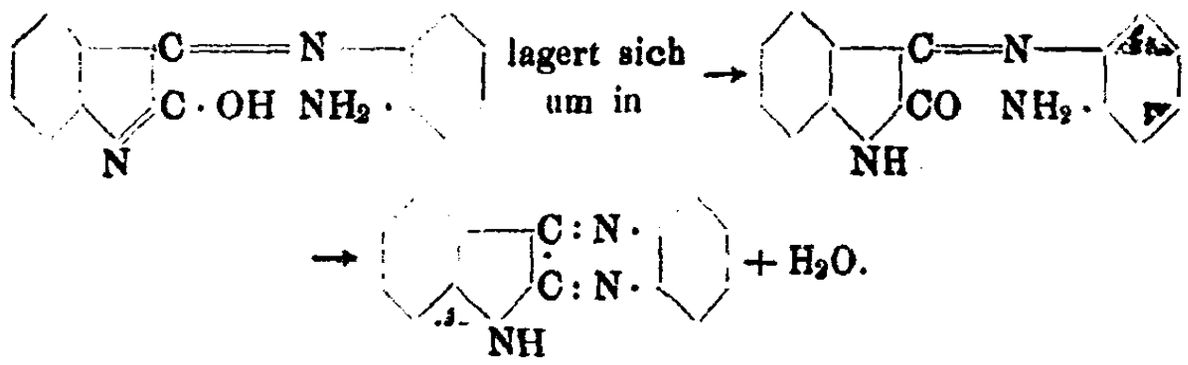


Da nun diese Verbindung in neutralen Lösungsmitteln sogar bei höheren Temperaturen beständig ist, so ist unmittelbar zu folgern, dass in diesem Falle ein Austritt von Wasser, zusammengesetzt aus den Elementen der Amidogruppe, des *o*-Phenylendiaminrestes und der Hydroxylgruppe des Lactimringes, nicht möglich ist, und folglich die Condensation von Isatin mit *o*-Phenylendiamin unter Bildung eines Körpers von der Bruttoformel:

$$\text{Isatin} + \text{Phenylendiamin} - 2\,H_2O,$$

nicht mit Hülfe der normalen Isatinformel zu erklären ist. Reagirte nämlich Isatin in essigsaurer Lösung mit *o*-Phenylendiamin als Lactim, so könnte nach obiger Erfahrung nur eine einseitige Condensation stattfinden. Dieses Ergebniss spricht daher, wie wir zu glauben geneigt sind, ziemlich deutlich für die Indophenazinformel des erwähnten Körpers und macht die Isatomonohydrophenazinformel wenig wahrscheinlich.

Das genannte Verseifungsproduct, welches rationell als *o*-Amidophenimesatin zu bezeichnen ist, verliert, wie erwähnt, bei der Einwirkung von Säuren eine Molekel Wasser unter Bildung von Indophenazin. Diese Reaction lässt sich durch die folgenden Schemata versinnlichen:



Ein analoger Reactionsverlauf ist auch bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Isatin in essigsaurer Lösung anzunehmen. Es findet zunächst Austritt von einer Molekel Wasser statt, dann tritt Umlagerung des gebildeten Körpers ein und dann Abspaltung einer zweiten Wassermolekel, oder die Essigsäure lagert das Isatin in

Pseudoisatin um und dieses reagirt dann mit *o*-Phenylendiamin in normaler Weise nach Art der *o*-Diketone.

In Betracht dieses Sachverhaltes war es interessant zu prüfen, wie sich Isatin mit *o*-Phenylendiamin in neutraler Lösung condensiren würde. Es zeigte sich dabei, dass beim Kochen einer alkoholischen Lösung mit *o*-Phenylendiamin ebenfalls Indophenazin gebildet wird, obwohl zweifelsohne langsamer als in sauren Lösungen. Dieses Ergebniss lässt nun zwei Annahmen zu, entweder der Wassergehalt des Alkohols verursacht die Bildung von Spuren von Isatinsäure, welche das Isatin zur Umlagerung zwingen, oder Isatin existirt in alkoholischer Lösung in beiden Formen, deren Mengen sich das Gleichgewicht halten. Das in der Pseudoform vorliegende Isatin würde dann glatt mit dem Diamin unter Indophenazinbildung reagiren, wodurch der Gleichgewichtszustand aufgehoben wird, unter Bildung von neuen Mengen des Pseudoisatins u. s. f. (Die umlagernde Wirkung der Hitze selbst ist wie aus Vorhergehendem ersichtlich ohne weiteres auszuschliessen, wenigstens unter den eingehaltenen Bedingungen.)

Um nun zwischen diesen Ansichten eine ungefähre Entscheidung zu treffen (definitiv dies zu entscheiden vermögen wir nicht), wurde die Frage nach der Tautomerie überhaupt des Isatins aufgeworfen, was, so weit uns bekannt, noch nicht geschehen war.

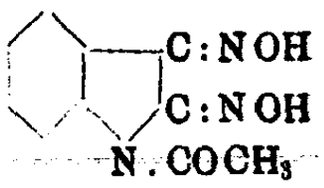
Dass das Isatin unter Umständen als Hydroxylverbindung reagirt, hat Baeyer mit seinen Schülern zur Genüge dargethan. Isatin geht nämlich in Isatinsilber über, welches bei der Alkylirung Aether giebt, welche notorisch zur Reihe der Sauerstoffäther gehören. Ausserdem hat man nachgewiesen, dass, in Uebereinstimmung mit der Hydroxylformel des Isatins, resp. der Monoketonnatur desselben, es ein Phenylhydrazon und ein Oxim liefert. Die Art der Darstellung der beiden letzteren war jedoch keineswegs eine solche, dass sie die Möglichkeit der Ersetzung eines Diphenylhydrazons oder Dioxims, also die Möglichkeit des Tautomerseins des Isatins, völlig unwahrscheinlich machte. Es war, wie wir glauben, nicht unwahrscheinlich, dass falls Isatin tautomer reagiren kann, es unter Bedingungen, unter welchen das Ausfällen des schwer löslichen Isatinmonophenylhydrazons nicht zulässig war, die Entstehung eines Diphenylhydrazons zu erwarten wäre. Es wurde dem entsprechend Isatin in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin zum Sieden erhitzt und das erhaltene Reactionsproduct näher untersucht, aber es stellte sich heraus, dass nur das bekannte Fischer'sche Isatinphenylhydrazon zu finden war.

Ebenso fiel der Versuch zur Darstellung eines Dioxims aus. Als Isatin mit mehr als 2 Mol. Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Lösung zur Reaction gelangte, bildete sich nur das bekannte Gabriel'sche Isatinmonoxim. Die Tautomerie des

Isatins wäre demnach so gut wie ausgeschlossen. (Es wäre von grossem Interesse, diese Frage an Hand der bekannten physikalischen Methoden zu prüfen.)

Dass es übrigens gelingt, Körper dieser Klasse darzustellen, welche die Diketonnatur des Pseudoisatins beweisen, hat, wie es scheint, schon Panaotovic[1]) nachgewiesen, indem er ein Diphenylhydrazon des Methylisatins durch Wechselwirkung von *p*-Methyl-*ps*-acetylisatin und Phenylhydrazin darstellte.

Aehnlich gelang es uns, mit Leichtigkeit das Dioxim des Acetyl-*ps*-isatins darzustellen, welchem die Constitution:



zukommen muss.

Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Acetyl-*ps*-isatin.

Acetyl-*ps*-Isatin wird bei gelinder Wärme in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge salzsauren *o*-Phenylendiamins, welches in wenig natriumacetathaltigem Wasser gelöst ist, zugesetzt. Das Ganze wird sodann eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt und erkalten gelassen, worauf sich ein körniger weisser Niederschlag absetzt, dessen Menge durch Wasserzusatz bedeutend vermehrt wird.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und schliesslich aus siedendem Alkohol, in dem er sich nur allmählich löst, umkrystallisirt. Die ersten Krystallisationen sind mehr oder weniger gelb gefärbt und nicht durchweg krystallisirt, sondern von amorphen Massen durchsetzt. Nach einer Reihe von Krystallisationen erhält man schliesslich eine völlig weisse, aus verfilzten Nädelchen bestehende Masse.

Das Product schmilzt bei 285—286°[2]) und besitzt die Zusammensetzung von Acetylamidophenimesatin.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_2$.
Procente: C 68.81, H 4.66, N 15.05.
Gef. » » 68.49[3]), » 4.62, » 15.15, 15.27.

Das Product löst sich nur schwierig in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter bei Siedehitze. Es löst sich leicht in Alkalien und

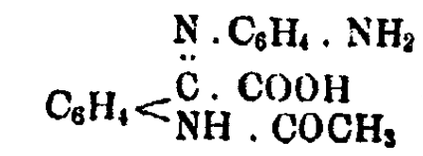
---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 73.

[2]) Durch ein Versehen wurde früher 260—261° angegeben. Dies ist der Schmelzpunkt des Verseifungsproductes.

[3]) Sobald die Substanz nicht sehr sorgfältig gereinigt ist, fallen die C-Werthe mitunter um 1½ pCt. zu niedrig aus.

starken Säuren, wie Salzsäure. Aus der alkalischen Lösung, in welcher es höchst wahrscheinlich in Form des Alkalisalzes der Säure:



vorliegt, wird es durch Essigsäure unverändert ausgefällt, wobei die obige Säure augenscheinlich das ursprünglich aufgenommene Wasser wieder verliert [1]). Die so ausgefällte Substanz hat gallertartiges Aussehen.

Bei längerem Kochen mit kaustischen Alkalien wird die Substanz, die rationell als Acetyl-*ps*-amidophenimesatin zu bezeichnen ist, in

o-Amidophenimesatin

umgewandelt. Die Verseifung nimmt längere Zeit in Anspruch und ist beendet, sobald Essigsäurezusatz die Entstehung eines hochgelben Niederschlages verursacht.

Das durch Essigsäure abgeschiedene Verseifungsproduct wird abfiltrirt, gewaschen und nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es werden so lange, glänzende, goldgelbe Nadeln erhalten, die bei 260 — 261° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N_3O$ besitzen.

Analyse: Ber. Procente: C 70.88, H 4.60, N 17.72.
Gef. » » 70.50, » 4.69, » 17.88, 17.93.

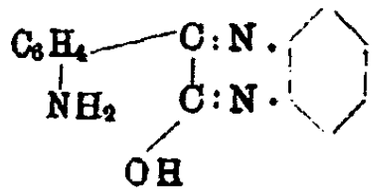
Der Körper löst sich schwer in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Er löst sich äusserst leicht in kaustischen Alkalien, woraus er unverändert wieder durch Essigsäure ausgefällt werden kann. Diese leichte Löslichkeit in Alkalien kann wohl weniger auf die Anwesenheit der Hydroxylgruppe zurückzuführen sein, sondern muss in der Sprengung des Isatinringes unter Bildung eines Derivates der Isatinsäure gesucht werden.

Mit Salzsäure befeuchtet, geht die Substanz in ein weisses Salz über, welches jedoch schon durch Wasser zersetzt wird.

In concentrirter Salzsäure wie auch Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe auf, und beide Lösungen besitzen die eigenthümliche Eigenschaft, durch Aetherzusatz blutroth gefärbt zu werden. (Mit

---

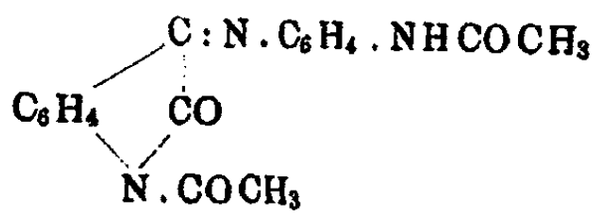
[1]) Betrachtet man die obige Formel, so könnte man versuchen, die Constitution des später beschriebenen Verseifungsproducts wie folgt zu schreiben:



es also als Amidophenyl-hydroxy-chinoxalin auffassen, indess dies ist ganz unwahrscheinlich.

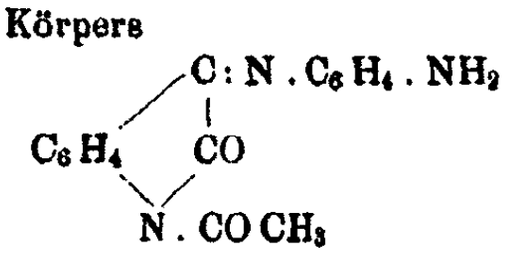
Alkohol ist die Färbung weniger dunkel.) Durch Verdünnen der so gefärbten Lösungen erhält man rosa gefärbte Flüssigkeiten, während die schwefelsaure Lösung in gelinder Wärme nach und nach die Farbe verliert, unter Zurückbehaltung der ursprünglichen gelben Färbung.

Mit ammoniakalischem Silbernitrat giebt das *o*-Amidophenimesatin eine gelbe Fällung, die in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. Mit Platinchlorid wird ein krystallinischer weisser Niederschlag erzeugt. Dass dem Körper die Constitution des *o*-Amidophenimesatins zukommen muss, haben wir schon in der Einleitung auseinander gesetzt. Es erübrigt noch nachzuweisen, dass in demselben thatsächlich eine freie Amidogruppe vorhanden ist. Dieselbe wird nun zunächst durch die grosse Leichtigkeit, mit welcher sich der Körper in Mineralsäuren (auch verdünnten) löst, sowie auch den Umstand, dass der Körper ein salzsaures Salz liefert, genügend sichergestellt. Erwähnt mag jedoch noch werden, dass es gelingt, den Körper zu diazotiren. Versetzt man nämlich eine salzsaure Lösung des Körpers mit Natriumnitrit und giesst das erhaltene Reactionsgemisch in alkalische β-Naphtollösung, so entsteht sofort eine prächtige kirschrothe Lösung, die auf die Anwesenheit eines aus β-Naphtol und *o*-Diazophenimesatinchlorid entstehenden Azofarbstoffs hindeutet. Dass letzterer, trotzdem er sich vom β-Naphtol ableitet, in Alkalien löslich sein muss, ist ohne weiteres einzusehen. Wir versuchten endlich, die Amidogruppe zu acetyliren, und so zum Körper



zu gelangen, der sich von dem früher beschriebenen Acetylamido-*ps*-phenimesatin durch den Mehrgehalt an einer Acetylgruppe unterscheiden würde. Der Versuch zeigte jedoch, dass beim Kochen des *o*-Amidophenimesatins mit Essigsäureanhydrid dieselbe Substanz entsteht, welche bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Acetyl-*ps*-Isatin resultirt. Die freie Amidogruppe bleibt demnach intact, was insofern nicht besonders auffallend ist, als das Verhalten gegenüber Salzsäure bereits auf ihre geringe Basicität hinweist. — Der Ausfall dieses Versuches gestattet die Möglichkeit, dass unser Körper als *o*-Amidophenyl-Hydroxychinoxalin constituirt ist, mit aller Bestimmtheit abzuweisen. Es ist so gut wie unmöglich, mit Hülfe der Formel

die Entstehung des Körpers



als Acetylirungsresultat zu erklären.

Umwandlung des o-Amidophenimesatins in Indophenazin.

Durch die Wirkung von Säuren bei höheren Temperaturen wird *o*-Amidophenimesatin verändert, indem es in denselben Körper übergeht, der direct aus Isatin und *o*-Phenylendiamin gebildet wird.

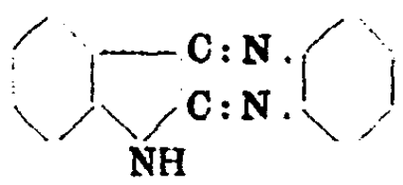
Diese Umwandlung wird bereits durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig erzielt. Der so erhaltene Körper besitzt alle Eigenschaften, die die von uns früher unter dem Namen Isatomonohydrophenazin beschriebene Substanz besitzt. Er löst sich schwer in Alkalien, seine alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischem Silbernitrat eine rothbraune Fällung und er schmilzt endlich bei 285 bis 286°. Dieselbe Veränderung kann selbstverständlich auch von conc. Salzsäure oder Schwefelsäure verursacht werden. Ebenso gelingt es, durch Erhitzen des oben beschriebenen Acetyl-*ps*-*o*-Amidophenimesatins mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150°, glatt Indophenazin darzustellen, welches zum Ueberfluss auch mit Hülfe seiner Acetylverbindung (Schmp. 202°) identificirt wurde. Betont sei noch, dass bei dieser Umwandlung kein Isatin in Freiheit gesetzt wird.

Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Dibromisatin, Nitroisatin und *p*-Methylisatin.

Im Anschluss an die in unserer vorhergehenden Abhandlung[1]) beschriebenen ähnlichen Producte mögen nun die Condensationen des Phenylendiamins mit den oben genannten Isatinderivaten besprochen werden.

B_3-Methylindophenazin.

Das Reactionsproduct von *p*-Methylisatin und *o*-Phenylendiamin ist auf Grund der in der Einleitung gegebenen Betrachtungen als Methylindophenazin zu betrachten, falls es erlaubt ist, den Grundcomplex



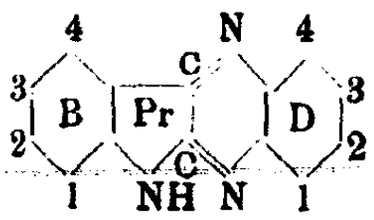
mit »Indophenazin« zu taufen.

Zum Zweck der Unterscheidung der vielen möglichen Isomeren, welche sich von solch einem Complex ableiten, schlagen wir vor, die

[1]) Diese Berichte 28, 2525.

von E. Fischer für die Nomenclatur von Indolderivaten bereits vor längerer Zeit gemachten und allgemein angenommenen Vorschläge auch hier anzuwenden. Diejenigen Substituenten die sich am Benzolring des Indols befinden und welche also ursprünglich in dem Isatin enthalten waren sind mit dem Buchstaben B zu bezeichnen, während diejenigen, die sich bereits in dem Diamin vorfanden, respective nachträglich in den vom Diamin herstammenden Benzolring eingeführt werden, mit dem Zeichen D zu kennzeichnen wären.

Die Nummerirungen würden sodann gleichmässig durchzuführen sein, gemäss dem folgenden Schema:



Das oben erwähnte Methylindophenazin (aus *p*-Methylisatin) wäre demnach als B_3-Methylindiphenazin zu bezeichnen, während die von Hinsberg[1]) durch Zusammenschmelzen von Isatin und Toluylendiamin erhaltene Verbindung als D_3-Methylindophenazin zu nennen wäre. Schliesslich, Körper die durch Substitution des am Stickstoff gelagerten Wasserstoffs entstehen, sind als Pr-Alkyl (Acyl) Indophenazine zu betrachten. Der Methyläther des Indophenazins wäre demnach als Pr-Methylindophenazin[2]), während schliesslich der Aether des B_3-Methylindophenazins beispielsweise, als Pr-B_2-Dimethylindophenazin aufzufassen ist, usw.

Das B_3-Methylindophenazin entsteht sehr leicht, wenn man *p*-Methylisatin in essigsaurer Lösung mit *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumacetat erwärmt. Schon in der Wärme scheiden sich gelbe Nädelchen ab, deren Menge nach dem Erkalten und Wasserzusatz zunimmt. Man krystallisirt das Rohproduct aus siedendem Alkohol um und erhält so gelbe Nädelchen die nach vorherigem Erweichen bei 248° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse in organischen Solventien sind denen des Indophenazins analog. In conc. Säuren löst es sich mit orangener Farbe und wird durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. In kalten Alkalien schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}N_3$.

Procente: C 77.25, H 4.72.

Gef. » » 77.12, » 4.91.

Pr-Acetyl-B_3-Methylindophenazin

wird leicht durch Kochen des obigen Körpers mit Essigsäureanhydrid erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es weisse Nädelchen.

[1]) Diese Berichte 19, 487.

[2]) Der Index *n* kann hier ausgelassen werden.

dar, die bei 204° schmelzen und durch Alkalien leicht verseift werden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O$.

Procente: N 15.26.

Gef. » » 15.41.

Dibromindophenazin

entsteht unter analogen Bedingungen wie die anderen hierher gehörigen Körper. Rationell wäre es als $B_{1,3}$-Dibromindophenazin zu bezeichnen, falls die von Baeyer und Oekonomides [1]) dem Dibromisatin zugeschriebene Constitution richtig ist. Aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt stellt es orange Nädelchen vor, die bei 275° unter vorherigem Erweichen schmelzen.

Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig, Aether, Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_7Br_2N_3$.

Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.17.

Pr-Acetyl-$B_{1,3}$-Dibromindophenazin

entsteht durch Erhitzen der obigen Verbindung mit Eisessig. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in hellgelben Nädelchen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9Br_2N_3O$.

Procente: N 10.02.

Gef. » » 10.21.

Nitroindophenazin,

welches als die Muttersubstanz eines Eurhodins dieser Reihe betrachtet werden kann, wird erhalten, indem das nach Baeyer's Verfahren erhaltene Nitroisatin in eisessigsaurer Lösung mit *o*-Phenylendiamin condensirt wird. Aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt, stellt das Nitroindophenazin einen in hell gelbbraunen Nädelchen krystallisirenden Körper dar. Es schmilzt noch nicht bei 305°.

Schwer löslich in kalten Alkalien mit gelber Farbe und leicht löslich mit braunrother Farbe in conc. Säuren. Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, leichter in Aether.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4O_2$.

Procente: N 21.2.

Gef. » » 20.9.

Acetylnitroindophenazin.

Nitroindophenazin wird mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich körnige Krystalle ab. Dieselben werden aus Eisessig umkrystallisirt, wobei hellgelbe Nädelchen erhalten werden, die sehr hoch schmelzen.

[1]) Diese Berichte 15, 2098.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_4O_3$.

Procente: N 16.16.

Gef. » » 16.22.

Anschliessend möge noch das in der Einleitung erwähnte

Acetyl-*ps*-Isatindioxim

beschrieben werden. Dasselbe kann leicht gewonnen werden, indem man eine kalte alkoholische Lösung von Acetyl-*ps*-Isatin mit zwei Molekeln Hydroxylamin, welches man durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit der äquivalenten Menge Soda erhält, versetzt. Ist die Lösung genügend concentrirt, so scheiden sich nach 24stündiger Einwirkung weisse, undeutlich krystallisirte Massen aus. Das Filtrat von denselben giebt auf Wasserzusatz und nach einigem Stehen weitere Mengen des Körpers. Behufs Reinigung wird die Masse aus viel siedendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Es werden so weisse Nädelchen erhalten, die bei raschem Erhitzen bei 240° unter starkem Aufschäumen schmelzen[1]), wobei ein nach unreinem Acetamid riechendes Gas entwickelt wird. Das Dioxim löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, wie auch in Benzol und Aether. Alkalien nehmen es mit Leichtigkeit auf; aus der alkalischen Lösung kann es im ersten Momente unverändert ausgefällt werden, nach längerer Einwirkung jedoch bleibt die Lösung nach dem Ansäuern klar, und Aether extrahirt eine krystallisirbare Substanz, die jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_3$.

Procente: C 54.79, H 4.10, N 19.1.

Gef. » » 54.53, » 4.16, » 18.9, 19.4.

Die Untersuchung der Indophenazingruppe wird fortgesetzt.

Kersal, Manchester.

---

36. Edmund O. von Lippmann: Bemerkung zur Frage über die Ursache der Birotation.

(Eingegangen am 20. Januar.)

Die HHrn. Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein (diese Berichte 28, 3081), sowie Hr. Trey (Zeitschr. f. physikal. Chem. 18, 193) äussern in ihren letzten Abhandlungen die Ansicht, dass die Ursache der Veränderung des Drehungsvermögens von Traubenzuckerlösungen in Umlagerungen stereochemischer Natur zu suchen sei. Hierzu möchte ich mir die Bemerkung gestatten, dass die gleiche Anschauung, und wie ich glaube zuerst, auch von mir ausgesprochen

[1]) Bei langsamem Erhitzen nicht unbedeutend niedriger.

worden ist. In meiner im Juli 1895 erschienenen »Chemie der Zuckerarten« habe ich die Birotation der δ-Glycose an der Hand allen vorhandenen Materiales ausführlich discutirt und das Unzureichende sämmtlicher bisheriger Hypothesen erörtert; am Schlusse (S. 130) heisst es dann: »Endlich wäre noch die Möglichkeit zu erwähnen, dass dem Traubenzucker, falls er auch in freiem Zustande eine äthylenoxydartige Constitution im Sinne von Skraup und Tollens besitzen sollte, infolge der Asymmetrie eines fünften Kohlenstoffatomes zwei stereoisomere Formen entsprächen, deren einer mit der geringeren Drehung begabten, die sogenannte »bevorzugte Lage«, und daher auch die grössere Beständigkeit zukäme.« Auch in dem der Constitution und Configuration der Zuckerarten gewidmeten Abschnitte ist (S. 990) hervorgehoben, dass man die sog. Aethylenoxyd-Formel des Traubenzuckers zur Deutung der Birotation heranziehen könne, sowie (S. 992) dass die Erscheinung der Birotation auf eine zweite, stereoisomere Form des Traubenzuckers hinweise, und dass in zahlreichen Fällen von zwei stereoisomeren Lagen nur eine, die sog. bevorzugte, dauernd beständig sei.

Die dritte Modification der δ-Glycose war zur Zeit der Abfassung meines Werkes noch nicht bekannt und wurde von Tanret erst später beschrieben; da aber, ausser den beiden Stereoisomeren äthylenoxydartiger Structur, noch eine Form von Aldehyd-Structur erübrigt, so bleibt die oben angedeutete Hypothese vorerst mit den Thatsachen sehr wohl vereinbar. Bei weiterer Prüfung derselben wäre es indessen, wie ich ebenfalls schon (l. c., S. 125) ausgesprochen habe, dringend zu wünschen, dass die Einseitigkeit vermieden werde, welche fast allen bisherigen Hypothesen insofern anhaftet, als sie sich allein oder ganz vorzugsweise mit der Birotation des Traubenzuckers beschäftigen, den übrigen, z. Th. höchst auffälligen Phänomenen der Multirotation aber keine, oder nicht die genügende Aufmerksamkeit widmen.

---

37. Arnulf Schertel: Darstellung der Salze der Platincyanwasserstoffsäure, $Pt(CN)_4H_2$.

(Eingeg. am 23. Januar.)

Die Darstellung des Platincyankaliums gelingt in sehr einfacher Weise, wenn man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Platinsulfid (durch Fällung von Platinchlorid mit Schwefelwasserstoff bei 60—70° erhalten) mit einer Lösung von Cyankalium in der Wärme behandelt. Die farblose Flüssigkeit enthält gleiche Mengen Schwefel als Kaliumsulfid und als Rhodanat. Nach dem Eindampfen krystallisirt Kaliumplatincyanür, $K_2Pt(CN)_4 . 3 H_2O$, in den bekannten Formen und mit

den bekannten Eigenschaften. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung: $PtS_2 + 5\,KCN = K_2Pt(CN)_4 + K_2S + KCNS$.

Ebenso wurde Platincyanbaryum, $BaPt(CN)_4$, durch Auflösen von Schwefelplatin in Cyanbaryum erhalten.

Benutzt man zur Auflösung des Platinsulfides das gewöhnliche Cyankalium des Handels, welches gegenwärtig ungefähr zur Hälfte aus Cyannatrium besteht, so krystallisirt zuerst das von Martius beschriebene Doppelsalz, $K.Na.Pt(CN)_4 + 3\,H_2O$, in prachtvollen dunkel orangefarbigen Krystallen mit blauem Oberflächenschimmer und zeisiggrüner Fluorescenz. Aus Lösungen, welche nur wenige Gramme Platin enthalten, gewinnt man Krystalle von mehreren Centimetern. Der Habitus weicht von dem in Grailichs krystallographisch-optischen Untersuchungen (Wien u. Olmütz 1858) beschriebenen etwas ab. Hr. Dr. Frenzel giebt darüber an: »Die Krystalle sind lang prismatisch ausgebildet, und da das Klinopinakoïd nur ganz klein und meist nur mit einer Fläche erscheint, so tritt der prismatische Habitus um so mehr hervor. Es herrschen also die Flächen p und q, ganz untergeordnet zeigt sich b.«

Die Analyse des Salzes hat ergeben:

Ber. Proc.: Pt 46.92, K 9.43, Na 5.54, C 11.58, N 13.50, H_2O 13.03.
Gef. » » 46.76, » 9.52, » — » 11.40, » — » 13.50.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren nehmen die Krystalle den von Grailich beschriebenen Habitus an; sie werden kleiner und lichter und zeigen lebhafter die zeisiggrüne Fluorescenz.

Aus der ersten Mutterlauge der grossen orangefarbigen Krystalle schied sich das farblose Cyanplatinnatrium aus, welches Schafarek (Wien. Akad. Ber. 17, 57) dargestellt hat. Es enthielt 11.61 pCt. Na (ber. 11.55 pCt.); 48.22 pCt. Pt. (ber. 48.79), 13.51 pCt. H_2O (ber. 13.55) und entsprach also der Formel $Na_2Pt(CN)_4\,3\,H_2O$.

---

38. Emil Fischer: Neue Bildungsweise der Oxazole.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

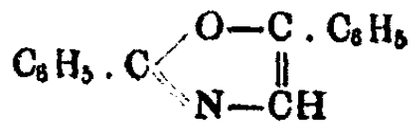
Bei dem Versuch, das Benzaldehydcyanhydrin mit Acetochlorhydrose in ätherischer Lösung durch Salzsäure zu einem Glucosid zu vereinigen, wurde ein schön krystallisirtes chlorhaltiges Product gewonnen, an dessen Bildung die Acetochlorhydrose nicht betheiligt ist. Viel leichter entsteht derselbe Körper, wenn man ein Gemisch von Benzaldehydcyanhydrin und Bittermandelöl in derselben Art mit

Salzsäure behandelt. Er ist das salzsaure Salz einer Base $C_{15}H_{11}NO$, welche sich nach der empirischen Gleichung

$$C_6H_5CHOHCN + C_6H_5COH = C_{15}H_{11}NO + H_2O$$

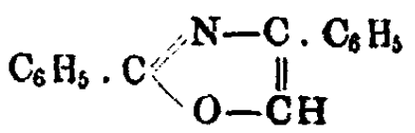
bildet.

Ihre Verwandlungen führen übereinstimmend zu der Ansicht, dass sie die Structur



besitzt, mithin in die Klasse der Oxazole gehört und nach der von Hantzsch vorgeschlagenen Nomenclatur als β, μ-Diphenyloxazol bezeichnet werden muss.

Sie ist leicht zu unterscheiden von der zuerst von Blümlein [1]) aus Benzamid und Bromacetophenon dargestellten und später von M. Lewy [2]) näher untersuchten isomeren Verbindung, welche nach der Interpretation von Hantzsch [3]) die Formel



hat. Ebenso sehr differirt sie von dem aus Benzoïn und Benzonitril entstehenden α, β-Diphenyloxazol [4]).

Die Gründe, welche für die oben angenommene Formel der neuen Base sprechen, sind folgende:

1. Von Phenylhydrazin wird sie bei 100° nicht verändert.

2. Bei der Oxydation mit Chromsäure verwandelt sie sich ziemlich glatt in das gemischte Imid von Benzoësäure und Phenylglyoxylsäure

$$C_6H_5 . CO . NH . CO . CO . C_6H_5.$$

3. Bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung geht sie durch Addition von 6 Wasserstoff in das Benzylphenyloxäthylamin $C_6H_5 . CH_2 . NH . CH_2 . CHOH . C_6H_5$ über; letzteres wird durch Jodwasserstoff in Benzylphenyläthylamin $C_6H_5 . CH_2 . NH . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ verwandelt, dessen Structur durch seine Synthese aus Benzylamin und Phenylacetaldehyd bewiesen werden konnte.

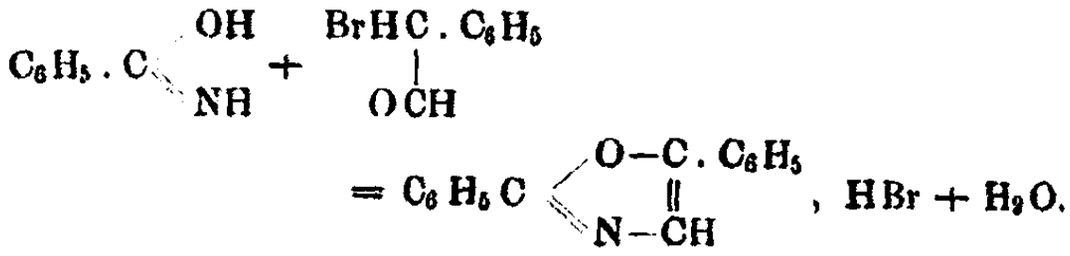
Diese beiden Spaltungen der Oxazole sind bisher nicht beobachtet worden. Ebenso neu sind meines Wissens die 3 Producte, welche in diesem speciellen Falle resultiren.

4. Endlich entsteht dasselbe β, μ-Diphenyloxazol, wenn man nach dem von Blümlein und Lewy aufgefundenen allgemeinen Verfahren das Benzamid mit Phenylbromäthylaldehyd combinirt.

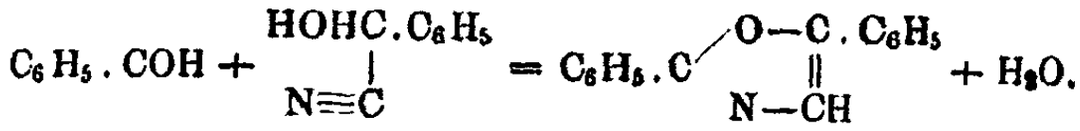
---

[1]) Diese Berichte 17, 2580. [2]) Diese Berichte 20, 2579, 21, 924.
[3]) Diese Berichte 21, 942.
[4]) Japp und Murray, diese Berichte 26, R. 496.

Der letzte Vorgang entspricht dem Schema



Die Bildung des Diphenyloxazols aus Benzaldehydcyanhydrin und Bittermandelöl ist mithin in folgender Weise zu formuliren:



Als Nebenproduct entsteht bei dieser Reaction stets eine nicht unbeträchtliche Menge der schon bekannten Verbindung von Bittermandelöl mit dem Mandelsäureamid, $C_6H_5 . CH : N . CO . CHOH . C_6H_5$.

Die neue Bildung der Oxazole scheint bei den Cyanhydrinen der aromatischen Aldehyde eine allgemein gültige Reaction zu sein. Dagegen hat sie in der aliphatischen Reihe bisher versagt; denn aus einem Gemisch von Aethylaldehydcyanhydrin und Benzaldehyd wurde nur das Benzylidenmilchsäureamid, $C_6H_5 . CH : N . CO . CHOH . CH_3$, gewonnen.

β, μ-Diphenyloxazol.

Ein Gemisch von 50 g käuflichem Benzaldehydcyanhydrin, 40 g Benzaldehyd (äquimolekulare Mengen) und 300 g reinem trockenen Aether wurde in Eis gekühlt und mit trocknem Salzsäuregas gesättigt, was 2 Stunden in Anspruch nahm. Gegen Schluss der Operation schied die Lösung einen dicken Krystallbrei ab. Nach weiterem dreistündigem Stehen wurde filtrirt und mit Aether gewaschen. Die Menge der Krystalle betrug 43 g.

Die Mutterlauge enthielt ein anderes Product, welches beim Verdunsten des Aethers krystallisirt, bei 195° schmilzt, beim Kochen mit Säuren Bittermandelöl abgiebt, beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in Bittermandelöl und das Amid der Mandelsäure gespalten wird und welches offenbar mit der von Zinin zuletzt untersuchten Benzaldehydverbindung des Mandelsäureamids, $C_6H_5 . CH : N . CO . CHOH . C_6H_5$, identisch ist. Seine Menge betrug 22 g.

Die in Aether unlösliche Krystallmasse, welche das Hydrochlorat des Diphenyloxazols enthält, wurde in der 4fachen Menge absoluten Alkohols heiss gelöst. Beim Erkalten schied sich das reine Salz in farblosen Nadeln oder Prismen ab.

Um die Krystallisation möglichst vollständig zu machen, ist es aber vortheilhaft, in die alkoholische Lösung etwas gasförmige Salzsäure einzuleiten, weil das Salz schon durch Alkohol eine partielle

Dissociation erleidet. Die Ausbeute betrug 25 g, d. i. 25 pCt. der Theorie. Im Exsiccator getrocknet, hat es die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}NOCl$.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO, HCl$.

Procente: C 70.0, H 4.66, N 5.44, Cl 13.8.

Gef. » » 70.1, » 4.7, » 5.65, » 13.7.

Das Hydrochlorat schmilzt zwischen 160 und 165° unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure.

Schon durch kaltes Wasser wird es in die Base verwandelt. Will man grössere Mengen der letzteren bereiten, so löst man das Hydrochlorat in wenig heissem Alkohol, und fällt die Base durch Zusatz von Wasser. Dieselbe erstarrt sofort und wird am besten aus warmem Ligroïn umkrystallisirt. Für die Analyse war sie über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO$.

Procente: C 81.5, H 5.0.

Gef. » » 81.2, » 5.2.

Die Verbindung schmilzt bei 74° und destillirt wenig über 360° ganz unzersetzt. In Wasser ist sie äusserst schwer löslich und mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, aber ziemlich schwer in kaltem Ligroïn. Aus warmem Ligroïn krystallisirt sie in langen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ziemlich leicht mit schwach bläulicher Fluorescenz und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Durch warme starke Salzsäure wird sie in reichlicher Menge als Hydrochlorat gelöst, aber selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° nicht weiter verändert. Dagegen wird sie durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 160—170° völlig zerstört; dabei entsteht neben Ammoniak und hochsiedenden indifferenten Oelen in kleiner Menge eine Base, welche in Wasser ziemlich leicht löslich ist und nach den Eigenschaften des Chloroplatinats (gef. Pt 29.8 pCt.) Phenyläthylamin zu sein scheint. Auch rauchende Salpetersäure löst die Base, aber durch Wasser wird dann ein schwach gelbes, krystallinisches Product abgeschieden, welches auf Wasser nicht mehr schmilzt und wahrscheinlich eine Nitroverbindung ist. In essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, wird die Base nicht verändert.

Dagegen liefert sie ein Jodmethylat $C_{15}H_{11}NO, CH_3J$, welches den Charakter der quaternären Ammoniumjodide besitzt. Um dasselbe zu bereiten, wird 1 Theil Base mit 2 Theilen Jodmethyl mehrere Stunden auf 100° erhitzt, wobei die anfangs klare Flüssigkeit eine bräunlich gefärbte Krystallmasse abscheidet. Das Salz wird in warmem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Für die Analyse wurde dasselbe über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO, CH_3J$.

Procente: C 52.9, H 3.86, J 35.0.

Gef. » » 52.8, » 4.05, » 34.8.

Das Salz schmilzt gegen 196° (corr. 201°) unter Zersetzung. Es löst sich in Wasser leicht und ohne Veränderung und unterscheidet sich dadurch ganz scharf von den Salzen des Diphenyloxazols selbst.

Verwandlung des Diphenyloxazols in Phenylglyoxylbenzamid.

Die Einwirkung der Chromsäure auf das Oxazol ist so energisch, dass man gut thut, mit kleinen Mengen zu arbeiten. 1 g Base wird in 3 g Eisessig gelöst und dazu eine warm bereitete, aber auf etwa 40° abgekühlte Lösung von 4 g Chromtrioxyd in etwa 6 ccm Eisessig zugegossen. Beim Umschütteln erfolgt eine stürmische Reaction und das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark. Man verdünnt deshalb sofort mit der 20fachen Menge kaltem Wasser. Die trübe Flüssigkeit scheidet beim Umschütteln das Phenylglyoxylbenzamid in krystallinischen Flocken ab, welche filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden.

Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. der angewandten Base. Bei einiger Vorsicht kann man auch grössere Mengen für die Oxydation benutzen, erhält dabei aber in der Regel eine geringere Ausbeute. Das Product wird am besten aus warmem Benzol umkrystallisirt, wobei es flache Nadeln bildet. Für die Analyse war es über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO_3$.

Procente: C 71.14, H 4.35, N 5.5.

Gef. » » 70.8, 71.6, » 4.5, 4.5, » 5.5.

Die Verbindung schmilzt bei 142—143° (corr. 146°) und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Sie löst sich leicht in Aceton und ziemlich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, dagegen schwer in Aether und fast gar nicht in heissem Wasser.

Von verdünnten Alkalien wird sie sofort gelöst, aber auch ziemlich rasch unter Bildung von Benzoësäure zerstört. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie vollständig in Benzoësäure, Ammoniak und Phenylglyoxylsäure. Ebenso wirkt Baryumhydroxyd. In letzterem Falle lässt sich die Phenylglyoxylsäure als Barytsalz isoliren, wie folgender Versuch beweist. Das Imid wurde mit überschüssigem starken Barytwaser gekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war, dann mit Kohlensäure neutralisirt und das Filtrat ziemlich stark eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Baryumsalz der Phenylglyoxylsäure krystallinisch ab, während der leichter lösliche benzoësaure Baryt in Lösung blieb. Zum endgültigen Nachweis der Phenyl-

glyoxylsäure diente das Phenylhydrazon, welches in der üblichen Weise dargestellt, beim raschen Erhitzen gegen 160° unter Gasentwicklung [1]) schmolz und den der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2$ entsprechenden Stickstoffgehalt besass.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Procente: N 11.7.

Gef. » » 11.7.

Verwandlung des Diphenyloxazols in Benzylphenyloxäthylamin.

Dieselbe erfolgt bei der Reduction der Base mit Natrium in Alkohol. Man kann dafür direct das Hydrochlorat benutzen. Bei einer Operation in grösserem Maassstabe wurden 80 g des letzteren in 2.5 L absolutem Alkohol gelöst und in die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit allmählich 200 g Natrium eingetragen. Die Flüssigkeit wurde dann mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde weiter mit 2procentiger Salzsäure ausgeschüttelt und die wässrige Lösung nach dem Uebersättigen mit Natronlauge abermals ausgeäthert. Beim Verdunsten blieb die Base als dunkles Oel. Zur Reinigung verwandelte man dasselbe durch starke Salzsäure in das schwer lösliche Hydrochlorat, welches im rohem Zustand schmutzig-violet gefärbt war. Seine Menge betrug 30 g. In heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, liefert dasselbe die Base zunächst als dunkles Oel, welches beim Abkühlen sofort erstarrt.

Löst man dieselbe in der doppelten Menge heissem Benzol und fügt bis zur Trübung Ligroïn zu, so scheiden sich beim Erkalten schöne Krystalle ab, welche nur noch schwach grau gefärbt sind und durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn ganz farblos werden. Die Ausbeute an reiner Base betrug 11 g. Für die Analyse war sie im Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NO$.

Procente: C 79.3, H 7.5, N 6.2.

Gef. » » 79.0, » 7.75, » 6.2.

Die Verbindung schmilzt bei 100—101° (corr. 104°) und destillirt in kleiner Menge unzersetzt. Sie löst sich leicht in warmem Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether. Von warmem Ligroïn (Sdp. 60—80°) verlangt sie ungefähr 200 Theile und krystallisirt daraus in langen, beiderseits zugespitzten farblosen Nadeln. In heissem Wasser ist sie auch verhältnissmässig leicht löslich und fällt beim Erkalten erst als Oel, welches aber bald krystallisirt. Mit Wasserdämpfen ist

[1]) Der früher von mir und Elbers angegebene Schmelzpunkt 153° ist in sofern auch richtig, als die Schmelzung und Zersetzung schon hier beginnt, wenn man langsam erhitzt.

sie sehr schwer flüchtig. Das Hydrochlorat ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer und in Salzsäure sehr schwer löslich und bildet farblose Blättchen, welche bei 220° (corr. 226°) schmelzen.

Durch salpetrige Säure wird sie sehr leicht in das Nitrosamin, $C_6H_5 . CH_2 . \underset{NO}{N} . CH_2 . CHOH . C_6H_5$, verwandelt. Man löst zu dem Zweck in verdünnter Essigsäure und versetzt mit Natriumnitrit. Das ausfallende Oel erstarrt sehr bald und krystallisirt aus warmem Ligroïn, worin es ziemlich schwer löslich ist, in Nadeln vom Schmp. 93° (corr. 95°). In Alkohol, Aether, Aceton, Essigester sind dieselben leicht löslich.

Für die Analyse waren sie im Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 70.3, H 6.25, N 10.93.

Gef. » » 70.4, » 6.35, » 10.75.

Auffallenderweise giebt die Verbindung die Liebermann'sche Reaction nicht. Dagegen wird sie durch warme Salzsäure, gerade so wie die gewöhnlichen Nitrosamine, durch Abspaltung der Nitrosogruppe in die ursprüngliche Base zurückverwandelt, wie folgender Versuch beweist.

Als 0.1 g des Nitrosamins mit 2 ccm 20procentiger Salzsäure zum Sieden erwärmt wurde, war die Bildung von rothen Gasen bemerkbar, welche Eisenvitriol tief dunkel färbten, und bald schied sich schon in der Wärme das schwerlösliche Hydrochlorat der regenerirten Base ab. Letztere wurde noch durch den Schmelzpunkt identificirt.

Benzylphenyläthylamin,
$C_6H_5 . CH_2 . NH . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

Dasselbe entsteht einerseits durch Reduction der vorhergehenden Base mit Jodwasserstoff, und andererseits aus der Verbindung des Benzylamins mit dem Phenylacetaldehyd, $C_6H_5 . CH_2 . N : CH . CH_2 . C_6H_5$, durch Reduction mit Natrium.

Um es nach der ersten Reaction zu gewinnen, erwärmt man 1 Th. Benzylphenyloxäthylamin mit der 60fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1.96 und einer zur Bindung des freiwerdenden Jods ausreichenden Menge von Jodphosphonium 12 Stunden auf 140—150°. Das zuerst gebildete Jodhydrat ist in der Wärme klar gelöst. Beim Erkalten scheidet aber die farblose Flüssigkeit das Jodhydrat der sauerstofffreien Base fast vollständig in Krystallen ab. Dasselbe wird entweder auf Glaswolle direct filtrirt oder nach dem Verjagen des Jodwasserstoffs mit kaltem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, verdünnt, filtrirt und im Exsiccator getrocknet, wobei es noch Jod abgiebt und erheblich an Gewicht verliert. Die

Ausbeute betrug 112 pCt. der angewandten Sauerstoffbase. Löst man das Product in der doppelten Menge heissem Alkohol und verdünnt stark mit Aether, so krystallisirt das Salz in schönen rechteckigen Tafeln, welche für die Analyse im Exsiccator getrocknet wurden:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}NJ$.

Procente: C 53.1, H 5.3, J 37.5.

Gef. » » 53.1, » 5.45, » 37.5.

Das Salz schmilzt bei 227° (corr. 233°). Von heissem Wasser verlangt es 60—70 Theile zur Lösung. Das Chlorhydrat $C_{15}H_{17}N,HCl$, welches aus dem Jodhydrat durch Schütteln mit Chlorsilber in wässriger Lösung leicht erhalten wird, schmilzt bei 264—266° (uncorr.) Es ist in Wasser erheblich leichter löslich, als das Jodhydrat, dagegen löst es sich schwer in überschüssiger Salzsäure.

Es krystallisirt aus warmem Wasser in farblosen Plättchen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}NCl$.

Procente: Cl 14.34.

Gef. » » 14.46.

Das Sulfat ist in Wasser recht leicht, in überschüssiger Schwefelsäure recht schwer löslich und krystallisirt aus warmer verdünnter Säure in kleinen Rauten, welche meist zu Büscheln vereinigt sind und bei 186—187° (corr. 191—192°) schmelzen.

Die freie Base ist ein farbloses Oel, welches bei 327—328° (Faden im Dampf) unter 750 mm Druck constant siedet.

Sie ist mit Alkohol und Aether mischbar, in heissem Wasser löst sie sich in merklicher Menge und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Ihr Geruch ist wenig charakteristisch.

Das zweite Verfahren ist für die Darstellung des Benzylphenyläthylamins vorzuziehen, weil die Ausgangsmaterialien leichter zugänglich sind. Vermischt man gleiche Moleküle von Benzylamin und Phenyläthylaldehyd, so erfolgt sofort unter Erwärmung die Ausscheidung von Wasser, und das zweite Product, welches aller Wahrscheinlichkeit nach die Structur $C_6H_5CH_2N:CH.CH_2C_6H_5$ besitzt, ist ein gelbes, in Aether leicht lösliches Oel, welches nicht näher untersucht wurde. Für die Reduction wurde dasselbe in 20 Th. Alkohol gelöst und in die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit allmählich die $2^1/_2$fache Menge Natrium eingetragen.

Die alkoholische Lösung wurde hierauf mit Wasser stark verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Aus der sauren Flüssigkeit fiel durch Alkali die Base, welche wieder ausgeäthert und durch Verdunsten des Aethers als gelbes Oel erhalten wurde. Zur Reinigung diente das Hydrochlorat. Die Ausbeute an reinem Salz betrug 25 pCt. des angewandten rohen Phenyläthylidenbenzylamins. Sowohl das Hydro-

chlorat wie das Jodhydrat, welche auf diesem Wege gewonnen waren, zeigten genau die vorher angegebenen Eigenschaften.

Bildung des β,μ-Diphenyloxazols aus Benzamid und Phenylbromäthylaldehyd.

Zur Bereitung des bisher unbekannten Phenylbromaldehyds löst man 1 Th. Phenyläthylaldehyd in 4 Th. Chloroform, kühlt in Eiswasser und lässt dazu eine ebenfalls gekühlte Lösung von 1.7 Th. Brom ($1^1/_4$ Mol.) in der 4 fachen Gewichtsmenge Chloroform zutropfen. Die Färbung des Broms verschwindet grösstentheils aber nicht vollständig, zugleich entweicht Bromwasserstoff. Man lässt noch eine Stunde in der Kälte stehen und verdampft dann das Chloroform im Vacuum aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 40° steigt. Dabei bleibt der gebromte Aldehyd als schwach grünliches Oel, welches bei 1 mm Druck ganz unzersetzt als farblose Flüssigkeit destillirt und sich beim Aufbewahren im Laufe von einigen Tagen grösstentheils zersetzt. Dass die Verbindung wirklich der Phenylbromaldehyd von der Formel $C_6H_5 . CHBr . COH$ ist, beweist die Färbung der Fuchsinschwefligen Säure, ferner die starke Gelbfärbung durch warme Alkalien und endlich die kräftige Reduction der Fehling'schen Lösung. Analysirt wurde die Verbindung nicht.

Für die Bereitung des Diphenyloxazols kann das Rohproduct dienen. 9 g desselben wurden mit 4.5 g Benzamid auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse schmolz erst vollständig, trübte sich dann und wurde nach 10—15 Minuten grösstentheils wieder fest. Beim weiteren Erhitzen fand eine reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Als dieselbe nach 2 Stunden fast beendet war, wurde das dunkle Reactionsproduct mit heisser verdünnter Natronlauge behandelt, wobei ein dunkles Oel zurückblieb, welches in der Kälte erstarrte. Dasselbe wurde nach dem Waschen mit Wasser erst mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Die Menge des so erhaltenen, noch bräunlich gefärbten Productes betrug ebenso viel wie das angewandte Benzamid, mithin 55 pCt. der Theorie. Zur völligen Reinigung wurde die Base in ätherischer Lösung in das Hydrochlorat verwandelt und dieses aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Salz schmolz bei 165° und die daraus regenerirte Base zeigte nicht nur den Schmp. 74°, sondern auch alle übrigen Eigenschaften des $\beta\mu$-Diphenyloxazols.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO$.

	Procente:	C 81.5,	H 5.0.
Gef.	»	» 81.5,	» 5.25.

Benzylidenmilchsäureamid, $C_6H_5 . CH : N . CO . CHOH . CH_3$.

7.1 g Aethylaldehydcyanhydrin und 10.6 g Benzaldehyd (äquimolekulare Mengen) wurden mit 90 ccm reinem Aether, welcher 2 pCt.

Chlorwasserstoff enthielt, gemischt und die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Mehr Salzsäure anzuwenden, ist nicht rathsam, weil sonst bald die Abscheidung von Chlorammonium erfolgt. Nach 5—6 Tagen beginnt die Abscheidung von langen spiessförmigen Krystallen, deren Menge nach 10 Tagen 4 g betrug. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$.

Procente: C 67.8, H 6.2, N 7.9.

Gef. » » 67.4, » 6.3, » 7.8.

Die Verbindung schmilzt bei 130—131° (corr. 133—134°) und destillirt bei höherer Temperatur. Auf heissem Wasser schmilzt sie ebenfalls und löst sich darin in ziemlich reichlicher Menge. In der Kälte fällt sie grösstentheils in feinen Nadeln oder Spiessen aus. In warmem Alkohol ist sie sehr leicht, in Aether aber ziemlich schwer löslich. In verdünnter Natronlauge ist sie ebenfalls leicht löslich und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Von heisser verdünnter Schwefelsäure wird sie unter Bildung von Bittermandelöl rasch und vollständig gespalten. Ihre Umwandlung in ein Oxazol ist bisher nicht gelungen.

Bei der Anstellung obiger Versuche bin ich von den Herren Dr. G. Pinkus und St. Minovici in vortrefflicher Weise unterstüzt worden, wofür ich denselben besten Dank sage. Herr Minovici ist damit beschäftigt, die beschriebenen Reactionen auf andere aromatische Aldehyde zu übertragen und hat bereits die Oxazole aus Benzaldehyd und dem Cyanhydrin des Anisaldehyds, sowie aus Anisaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin isolirt.

39. N. Zelinsky und A. Reformatzky: Untersuchungen in der Hexamethylenreihe[1]). III. (Synthese des Nononaphtens.)

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 18. Januar.)

Der Kohlenwasserstoff C_9H_{18}, Trimethyl-(1,2,5)-hexamethylen, wurde von uns durch Reduction des Alkohols nachstehender Constitution erhalten:

[1]) Diese Berichte 28, 780, 1022, 1341.

Die Synthese dieses Alkohols aus der Trimethylpimelinsäure ist vor Kurzem a. a. O. [1]) beschrieben worden. Das Reductionsproduct dieses Alkohols stellte einen Kohlenwasserstoff vor vom Siedepunkt 142—144° und dem spec. Gew. $d\frac{18^0}{4^0} = 0.7807$.

Analyse: Ber. für C_9H_{18}.

Procente: C 85.71, H 14.28.

Gef. » » 85.96, » 14.30.

Er zeigte völlig gesättigten Charakter. Bei der Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid wurden aus 0.3 g Substanz 0.8 g des reinen Bromids (also fast quantitativ) erhalten, das sich mit Tribrompseudocumol als identisch erwies. Das Bromid stellte weisse, seidenartige, biegsame Nadeln vom Schmelzpunkt 226—227° dar. Die Analyse ergab Br = 66.98 pCt. statt der für $C_9H_9Br_3$ berechneten theoretischen Menge Br = 67.22 pCt. Sowohl dem äusseren Aussehen nach, als auch seinem Verhalten Lösungsmitteln gegenüber war dieses Bromid völlig identisch mit dem von Fittig [2]) beschriebenen Bromirungsproduct von Pseudocumol, dessen Schmelzpunkt Fittig mit 225—226° angiebt.

Die Bildung von Tribrompseudocumol in quantitativer Ausbeute aus 1,2,5-Trimethylhexamethylen stellt die Identität des synthetischen 1,2,5-Trimethylhexamethylens mit dem Hexahydropseudocumol ausser allen Zweifel.

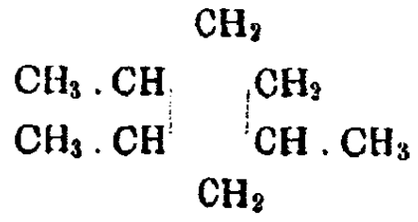
Vergleicht man die Eigenschaften dieses von uns auf synthetischem Wege gewonnenen Hexahydropseudocumols mit dem Kohlenwasserstoff C_9H_{18}, der von Markownikow und Ogloblin sowohl wie von Konowalow aus der kaukasischen Naphta isolirt und als Nononaphten bezeichnet worden ist, so muss man den Schluss ziehen, dass das Nononaphten aus der Naphta (Siedepunkt 135—137°, spec. Gew. $d\frac{20^0}{0^0} = 0.7647$) wohl kaum einen einheitlichen Körper darstellt, vielmehr ein Gemisch mehrerer Kohlenwasserstoffe der Formel C_9H_{18} ist, dessen einer Bestandtheil eben Hexahydropseudocumol ist. —

Konowalow [3]) fand, dass bei wiederholter Bromirung dieses Nononaphtens in Gegenwart von Aluminiumbromid nur 7 pCt. des in Arbeit genommenen Nononaphtens in das Bromid verwandelt werden, während der von uns dargestellte Kohlenwasserstoff quantitativ in das Bromirungsproduct (Tribrompseudocumol) übergeht.

[1]) Diese Berichte 28, 2943. [2]) Fittig, Ann. d. Chem. 151, 257.

[3]) Dissertation Moskau 1889, Journ. d. russ. chem. Gesellsch. XIX. 2, 157; XXII, 145. Diese Berichte 23, Ref. 431.

Das von uns erhaltene Hexahydropseudocumol ist eine klare Flüssigkeit von angenehmem, reinen Naphta-Geruch, und stellt ein synthetisches Nononaphten von bestimmter Structur vor:



Zu unserer Verfügung standen 1.5 g des reinen Kohlenwasserstoffes, den wir durch Reduction von 3 g des entsprechenden Alkohols gewonnen hatten.

Die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes wird von uns fortgesetzt.

40. A. Heffter: Ueber Cacteenalkaloïde.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem pharmakologischen Institut zu Leipzig.]

(Eingegangen am 21. Januar.)

I. Pellotin.

In einer früheren Mittheilung [1]) habe ich einige Angaben über die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines von mir in der mexicanischen Cactee Anhalonium Williamsi entdeckten und Pellotin genannten Alkaloïds gemacht. Dieser interessante Körper, dem ich die Formel $C_{13}H_{21}NO_3$ zuschrieb, ist nach meinen Untersuchungen eine tertiäre Base und enthält zwei Methoxylgruppen.

Die Elementaranalysen, die zur Aufstellung der obigen Formel führten, waren mit der freien Base angestellt worden. Die auffallend hohe Wasserstoffzahl war Veranlassung, die freie Base und das Chlorhydrat wiederholt zu analysiren, wobei sich herausstellte, dass das freie Pellotin keine übereinstimmenden Zahlen lieferte und trotz Anwendung verschiedener Reinigungsmethoden nicht in analysenreiner Form erhalten werden konnte. Dagegen wurden bei der Elementaranalyse des Pellotinchlorhydrats Zahlen erhalten, die deutlich für die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO_3$ sprechen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}NO_3 . HCl$.

Procente:	H 7.31.		C 57.04.
Gef.	»	» 7.56, 7.78, 7.68,	« 56.80, 56.91, 57.15.

$C_{13}H_{21}NO_3 . HCl$ würde verlangen 56.62 pCt. C und 7.98 pCt. H. Die übrigen früher mitgetheilten analytischen Belegzahlen für Ver-

[1]) Diese Berichte 27, 2975.

bindungen des Pellotins werden durch das Minus von 2 H so wenig beeinflusst, dass ich darauf verzichten kann, sie hier nochmals mitzutheilen.

Den früher beschriebenen Salzen des Pellotins möchte ich zunächst noch ein neues anreihen, das

Pellotinquecksilberchlorid, $C_{13}H_{19}NO_3 . HClHgCl_2$.

Versetzt man eine wässrige, mässig verdünnte Lösung von Pellotinchlorhydrat mit Quecksilberchloridlösung, so erfolgt eine allmähliche Ausscheidung von schneeweissen schmalen Tafeln, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind und sich gut aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}NO_3 . HClHgCl_2$.

Procente: Cl 19.56

Gef. » » 19.34.

Die geringe Löslichkeit der Quecksilberverbindung macht sie zu einem geeigneten Mittel, um aus den von der Darstellung des Pellotins herrührenden Mutterlaugen die letzten Mengen zu gewinnen. Behandelt man solche Mutterlaugen mit Sublimatlösung, so entsteht zuerst eine braunschwarze schmierig-zähe Fällung, von der sich die Flüssigkeit nahezu klar abgiessen lässt. In der abgegossenen Lösung scheiden sich innerhalb 1 — 2 Tagen weisse oder gelbgefärbte Krystallwarzen der Quecksilberverbindung ab, die durch einmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden. Aus der ersten braunen Fällung konnte nichts Krystallinisches isolirt werden.

Wie früher gezeigt worden ist, sind zwei Sauerstoffatome im Pellotinmolekül in Methoxylgruppen vorhanden. Von dem dritten erschien es wahrscheinlich, dass es in einem Hydroxyl gebunden war, da das Pellotin sich sehr leicht in Kali- und Natronlauge löst. Um die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe sicher festzustellen, wurde das Benzoylderivat dargestellt.

Benzoylpellotin, $C_{13}H_{18}NO_3 . C_7H_5O$. 1 g Pellotin wurde in zehnprocentiger wässriger Natronlauge gelöst und unter heftigem Schütteln mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt. Nach vollständiger Verseifung des Chlorids wurde die in öligen Tropfen reichlich ausgeschiedene Verbindung mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung ist ein dickes, nicht krystallisirendes Oel von schwach alkalischer Reaction. Die alkalische Lösung giebt mit Platin- und Goldchlorid hellgelbe Fällungen, die nach einiger Zeit krystallinisch werden.

Das Platindoppelsalz besteht aus gelben Körnern, in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich. Aus Wasser umkrystallisirt stellt es mikroskopische, citronengelbe Täfelchen dar.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{18}NO_3 . C_7H_5O)_2 . H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 17.76.

Gef. » » 17.33.

Das Golddoppelsalz wurde aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und in feinen Nädelchen erhalten.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{18}NO_3 . C_7H_5O) . HAuCl_4$.

Procente: Au 28.82.

Gef. » » 28.85.

Ebenso, wie durch Benzoyl, lässt sich der Hydroxylwasserstoff leicht durch Methyl ersetzen. Dabei findet aber gleichzeitig eine Anlagerung von Methyl an den Stickstoff und Bildung der Ammoniumbase statt. Das Methylpellotin selbst habe ich nicht erhalten können.

Methylpellotinjodmethylat, $C_{14}H_{21}NO_3 . CH_3J$, wird neben Pellotinjodmethylat leicht erhalten, wenn man 1 Mol. Pellotin mit 2 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Nach Verdunstung des Methylalkohols im Vacuum hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der in kaltem Wasser nur theilweise löslich ist. Das ungelöst Bleibende ist Methylpellotinjodmethylat, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen derben Prismen, die bei 225° schmelzen, erhalten wird. In Lösung gegangen ist hauptsächlich die ganze Menge des Pellotinjodmethylats neben wenig Methylpellotinjodmethylat. Durch wiederholtes Ausschütteln der stark alkalischen Lösung mit Chloroform kann man die letztere Verbindung isoliren, die in kalter Kalilauge nur wenig löslich ist, während das Pellotinjodmethylat vom Chloroform nicht aufgenommen wird und in der wässrigen Flüssigkeit verbleibt. Neutralisirt man dieselbe mit Jodwasserstoffsäure, so findet nach einiger Zeit eine reichliche Krystallabscheidung statt: das bereits in meiner ersten Mittheilung beschriebene Pellotinjodmethylat mit dem Schmelzpunkt von 198° [1]).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}NO_3J$.

Procente: J 32.32.

Gef. » » 32.31.

Wie die Analyse zeigt, lag in den bei 225° schmelzenden Krystallen das Jodmethylat des Methylpellotins vor. Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab die Anwesenheit von drei Methoxylgruppen.

---

[1]) Ich habe früher das Pellotinjodmethylat aus Methylalkohol umkrystallisirt, woraus es sich in kleinen weissen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser abscheidet. In viel schöneren und grösseren Krystallen erhält man diesen Körper aus Wasser. Er enthält dann 2 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{22}NO_3J + 2H_2O$.

Procente: H_2O 8.67.

Gef. » » 9.07.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}(OCH_3)_3N.CH_3J$.

Procente: CH_3O 23.67.

Gef. » » 22.87.

Methylpellotinchlormethylat, $C_{14}H_{21}NO_3.CH_3Cl$, durch Umsetzen mit frisch gefälltem Silberchlorid aus der vorigen Verbindung erhalten, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, ist aber so leicht löslich, dass bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge an ein Umkrystallisiren nicht zu denken war. Zur Controle wurde die Platinverbindung analysirt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{24}NO_3Cl)_2PtCl_4$, bildet hellgelbe Prismen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{24}NO_3Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 20.73.

Gef. » » 20.72.

Zur Darstellung der freien Ammoniumbase wurde das Methyljodmethylat mit frisch gefälltem Silberoxyd entjodet. Aus der stark alkalisch reagirenden farblosen Lösung schieden sich im Vacuum über Schwefelsäure kleine, zu Drusen gruppirte Täfelchen ab. Diese äusserst hygroskopischen Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, dagegen nicht in Aether. Rasch zwischen Filtrirpapier abgepresst, schmelzen sie bei 185° zu einer klaren Flüssigkeit.

Ueber Versuche, die die Einwirkung starker Salzsäure auf Pellotin im Einschlussrohr kennen lehren sollten, habe ich schon früher kurz berichtet. Es war damals gelungen, aus dem durch Erhitzen auf 100° erhaltenen Reactionsproduct eine sehr kleine Menge einer Base zu isoliren, die ein in orangerothen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz lieferte. Wie die weitere Untersuchung zeigte, bestand diese Verbindung aus unreinem Pellotinchloroplatinat. Aus mehreren Versuchen ging hervor, dass zur völligen Verseifung des Pellotins mindestens eine Temperatur von 120° bei mehrstündiger Einwirkung nöthig ist. Dabei färbt sich der Rohrinhalt dunkel braunroth, auf seiner Oberfläche bildet sich eine Schicht einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit (Methylchlorid). Nach Abdampfen der Salzsäure bleibt ein dunkel gefärbter Syrup, der nicht krystallisirt. Der Zusatz von Alkali (Kali oder Ammoniak) zur wässrigen Lösung des Syrups bewirkt sofort Schwarzfärbung. Gold-, Silber- und Kupferlösungen werden stark reducirt. Um die bei Zusatz von freiem Alkali sichtlich eintretende Zersetzung zu vermeiden, wurde Natriumbicarbonatlösung zugefügt, wodurch eine prachtvolle, tief blauviolette Färbung entstand. Mit Aether oder besser noch mit Essigäther konnte ein nicht krystallisirendes gelbbraunes Alkaloïd ausgeschüttelt werden, das auch keine krystallisirenden Salze lieferte, mit Kalilauge oder Ammoniak sich sofort braunschwarz färbte und alkalische Silber- und

Kupferlösungen mit derselben Intensität, wie Dextrose, reducirte. Die verdünnte wässrige Lösung wurde durch einige Tropfen Eisenchlorid schwarz gefärbt.

In dieser äusserst leicht zersetzlichen Verbindung, die weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin reagirte, können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit das seiner beiden Methylgruppen beraubte Pellotin erblicken. Und das um so sicherer, da es gelang, bei einem Versuche die Zwischenstufe (mit einer Methoxylgruppe) zu isoliren.

Der Monomethyläther, $C_{11}H_{12}N(OH)_2(OCH_3)$, wurde aus dem nach Verjagung der überschüssigen Salzsäure verbleibenden Syrup durch Fällung mit Pikrinsäure als pikrinsaures Salz erhalten in goldgelben, feinen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich und lässt sich daraus ohne Zersetzung umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt wurde bei 93° gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}NO_3 . C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 47.78, H 4.43, N 12.39.

Gef. » » 47.44, » 5.01, » 12.22.

Durch Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 130° wird das Pellotin nicht verändert.

Bei der Destillation mit Natronkalk konnte aus der angesäuerten Lösung des Destillationsrückstandes mit Aether eine braungefärbte, in langen Nadeln krystallisirende Substanz in geringer Menge ausgeschüttelt werden. In Wasser löste sie sich leicht mit saurer Reaction auf. Die Lösung färbte sich mit Eisenchlorid grün, ein Zusatz von Natriumcarbonat veränderte die grüne Farbe in Rosa.

Aus dem in verdünnter Salzsäure aufgefangenen Destillat wurde ein in Octaëdern krystallisirendes, sehr leicht in Wasser lösliches Platindoppelsalz dargestellt. Die Analyse macht es wahrscheinlich, dass das Chloroplatinat des Trimethylamins vorlag.

Analyse: Ber. für $C_6H_{20}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 36.93.

Gef. » » 36.98.

Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass bei der Destillation des Pellotins mit Zinkstaub im Kohlensäurestrom aus der vorgelegten verdünnten Salzsäure ein sehr zerfliessliches Chlorhydrat erhalten wurde, dessen Aurat die charakteristischen Eigenschaften des Trimethylamingolddoppelsalzes darbot. Es war in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem und schied sich in farrenwedelähnlichen Krystallen ab, die sich bei 253° zersetzten, wie Knorr[1]) angegeben hat.

Analyse: Ber. für $C_3H_{10}NAuCl_4$.

Procente: Au 49.33.

Gef. » » 49.13.

[1]) Diese Berichte 22, 184.

Oxydationsversuche mit Pellotin sind mehrfach angestellt worden, sowohl mit Kaliumpermanganat als auch mit verdünnter Salpetersäure. Das einzige Product, das dabei isolirt werden konnte, war Oxalsäure in reichlicher Menge.

II. Die Alkaloïde aus Anhalonium Lewinii.

Anhalonium Lewinii Hennings oder, wie diese Cactee neuerdings auch bezeichnet wird, Lophophora Lewinii Rusby, dient ebenfalls wie Anhalonium Williamsi den Indianern Nordmexicos und des Südwestens der Union zu Berauschungszwecken. Wie es scheint, wird mit den getrockneten Scheiben dieser Cactee, die als Muscale Buttons bezeichnet werden, ein ziemlich ausgedehnter Handel betrieben. Das Wort Muscale ist wahrscheinlich aus dem spanischen Mezcàl = Branntwein aus Agave-Arten corrumpirt, so dass diese kleinen halbkugelig aus dem Erdboden hervorragenden Pflanzen ihrer betäubenden Eigenschaften wegen nicht mit Unrecht den Namen »Schnapsknöpfe« führen.

Vor längerer Zeit schon war von L. Lewin [1]) auf die Gegenwart eines stark giftigen Princips von alkaloïdischem Charakter in dieser Cactee hingewiesen worden. Ich selbst habe dann später aus unzulänglichem Material zwei Alkaloïde in Form ihrer Sulfate krystallinisch darstellen und den Beweis der Anwesenheit eines dritten, nicht krystallisirenden Alkaloïds durch physiologische Versuche erbringen können. Hierüber ist an anderer Stelle [2]) berichtet worden.

Kurz darauf gab L. Lewin [3]) Nachricht von der Zusammensetzung und den Eigenschaften eines Alkaloïds, das von E. Merck aus dieser Cactee isolirt worden war. Dieser neue, Anhalonin benannte Körper schien seinen Eigenschaften nach mit keiner der von mir gefundenen Substanzen identisch zu sein. Die Fortsetzung meiner Untersuchung wurde in unerwünschter Weise durch ergebnisslose Bemühungen, genügendes Material zu beschaffen, verzögert. Endlich gelangte ich durch das bereitwillige Entgegenkommen der Firma Parke, Davis & Co. in Detroit, der ich dafür zu besonderem Danke verpflichtet bin, in den Besitz von 1.37 kg getrockneter Scheiben von Anhalonium Lewinii.

Zur Isolirung der Alkaloïde wurde folgender Weg eingeschlagen Die gröblich gepulverte Droge digerirte ich mehrmals mit 70procentigem Alkohol, presste den Rückstand aus und destillirte von den vereinigten Auszügen den Alkohol ab. Der Rückstand wurde von dem abgeschiedenen Harz durch Filtriren getrennt und nach Zusatz von Ammoniak wiederholt mit Aether geschüttelt. Da sich zeigte,

[1]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 24, 401.
[2]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 34, 65.
[3]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 34, 374.

dass der Aether nicht alle Alkaloïde aufnahm, so wurde schliesslich noch einige Male mit Chloroform geschüttelt, bis die wässrige Flüssigkeit nur noch geringe Alkaloïdreaction gab. Beide Schüttelflüssigkeiten waren stark gefärbt und hinterliessen nach dem Abdestilliren dunkelschwarzbraune, narkotisch riechende Massen, die sich in Wasser zum grössten Theil mit stark alkalischer Reaction lösten.

Aetherauszug. Der braune Rückstand wurde mit wenig Wasser angerührt und mit Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction versetzt, wobei sich reichliche Harzmengen abschieden. Aus dem Filtrat wurden beim Einengen stark braungefärbte Krystallmassen erhalten, die durch Waschen mit Alkohol ganz entfärbt wurden. Auf Zusatz von Alkohol zur Mutterlauge erfolgten abermals Ausscheidungen von Krystallen. Die nun verbleibende Mutterlauge wurde im Vacuum eingetrocknet und mit Alkohol versetzt, und dies so oft wiederholt, bis sich keine Krystalle mehr abschieden. Die gesammelten Krystallportionen wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit etwas Thierkohle gereinigt und so ganz weiss erhalten. Sie bestehen zum grössten Theil aus dem in feinen, zu Kugeln vereinigten Nädelchen krystallisirenden Sulfat eines Alkaloïdes, für das ich den Namen Anhalonidin vorschlagen möchte. Dazwischen zeigten sich die langen, glänzenden Prismen des schwefelsauren Salzes eines anderen Alkaloïdes, dem ich den Namen Mezcalin gegeben habe.

Zur Gewinnung der noch in der Mutterlauge befindlichen Alkaloïde wurden dieselben in wässriger Lösung durch vorsichtiges Zusetzen von Chlorbaryum in die Chloride übergeführt. Aus der vom Baryumsulfat befreiten Flüssigkeit schieden sich beim Einengen die langen dünnen Nadeln des Chlorhydrats eines dritten Alkaloïdes aus, das, wie die weitere Untersuchung lehrte, das von Lewin beschriebene Anhalonin war. Durch wiederholten Alkoholzusatz zur eingeengten Mutterlauge konnten noch einige Male kleinere Krystallmengen erhalten werden.

Als keine Krystallabscheidung mehr erfolgte, obwohl chemische Reactionen und physiologische Versuche die Anwesenheit stark wirkender alkaloïdischer Körper in der Mutterlauge ergaben, versetzte ich sie mit einer reichlichen Menge alkoholischer Sublimatlösung. Ganz allmählich schied sich ein in mikroskopischen, zu Drusen vereinigten Nadeln krystallisirendes Quecksilberdoppelsalz aus, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Aus der vom Quecksilbersulfid abfiltrirten Lösung schieden sich beim Einengen keine Krystalle aus. Sie wurde deshalb alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether geschüttelt. Der nach Abdestilliren des Schütteläthers verbleibende alkalisch reagirende Rückstand wurde genau mit Salzsäure neutralisirt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterblieb ein gelblich

gefärbter zäher Syrup, der beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol zu einem Brei schneeweisser Nädelchen erstarrte. Diese Krystalle waren das Chlorhydrat eines vierten Alkaloïdes, das ich Lophophorin genannt habe.

Ausser diesen vier Alkaloïden habe ich im Aetherauszug nichts weiter auffinden können. Beim Concentriren der von dem Quecksilberdoppelsalz des Lophophorins verbleibenden Mutterlauge wurden zwar nochmals Krystalle erhalten. Sie erwiesen sich aber bei der näheren Untersuchung als die Quecksilberverbindung des Anhalonidins.

Chloroformauszug. Derselbe enthält ausschliesslich Mezcalin, dessen Sulfat nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure sich in langen, glänzenden Prismen beim Eindampfen der Lösung ausscheidet.

Ich gehe nun über zur Beschreibung der Eigenschaften der einzelnen Alkaloïde.

1. Mezcalin, $C_{11}H_{17}NO_3$. Die freie Base wird erhalten durch Ausschütteln einer alkalisch gemachten wässrigen Sulfatlösung mit Chloroform. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Nädelchen, die bei 151° schmelzen. In Chloroform, Benzol und Alkohol ist sie sehr leicht löslich, schwer in Aether und Petroleumäther. Auch in Wasser löst sich das Mezcalin leicht: aus einer gesättigten wässrigen Lösung des Sulfats scheidet sich nach Zusatz von Kali oder Ammoniak nichts ab. Die Farbenreactionen des Mezcalins werde ich gemeinsam mit denen der übrigen Alkaloïde am Schlusse behandeln.

Mit Säuren bildet das Alkaloïd gut krystallisirende Salze, von denen das Sulfat genauer untersucht worden ist.

Mezcalinsulfat, $[C_{11}H_{17}NO_3]_2 . SO_4H_2 + 2H_2O$. Flache, dünne, bis zu 2 cm lange Prismen von sehr starkem Glanze, leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem, kaum in Alkohol. Sie enthalten Krystallwasser, das sie bei 100° oder über Schwefelsäure vollständig verlieren.

Analyse: Ber. für $[C_{11}H_{17}NO_3]_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 6.47, C 50.77, H 6 92, N 5.38.

Gef. » » 6.19, » 50.99, 50.61, » 7.26, 6.91, » 5.82.

Ber. Procente: H_2SO_4 18.84.

Gef. » » 18.92.

Die wässrige Lösung des Sulfats oder eines anderen Mezcalinsalzes giebt mit folgenden Alkaloïdreagentien Niederschläge:

Lösung 1 : 300.

Kaliumquecksilberjodid: Weisser, amorpher Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit in Täfelchen verwandelt.

Jodjodkalium: Lange, feine, stahlblaue Nadeln.

Kaliumwismuthjodid: Scharlachrother amorpher Niederschlag.

Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure: Amorphe gelblichweisse Niederschläge. Lösung 1 : 50.

Pikrinsäure: Feine gelbe Nadeln.

Quecksilberchlorid: Weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Goldchlorid: Sehr lange, feine, gelbe Nadeln.

Mezcalinplatinchlorid, $(C_{11}H_{17}NO_3)_2H_2PtCl_6$. Diese Verbindung entsteht beim Versetzen einer mässig concentrirten wässrigen Salzlösung mit Platinchlorid und bildet Rosetten, die aus hellgelben Nadeln bestehen. Sie lässt sich aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, gut umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{17}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 23.44.

Gef. » » 23.58.

Das Platindoppelsalz ist ferner dazu benutzt worden, die im Mezcalinmolekül enthaltenen Methoxylgruppen nach der Methode von Zeisel zu bestimmen.

Analyse: Ber. für $(C_8H_8N(OCH_3)_3)_2 . H_2PtCl_6$.

Procente: OCH_3 22.57.

Gef. » » 21.76.

Demnach enthält das Mezcalin drei Methoxylgruppen im Molekül.

2. Anhalonidin, $C_{12}H_{15}NO_3$. Die Reindarstellung dieses Alkaloïds bezw. des Sulfats ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Man erhält nach der oben beschriebenen Methode das schwefelsaure Anhalonidin verunreinigt mit kleinen Mengen schwefelsauren Mezcalins, die sich durch Umkrystallisiren nicht entfernen lassen, auch dann nicht, wenn es in das Chlorid übergeführt wird, da die Salze des Anhalonidins eine geringe Krystallisationstendenz besitzen. Auch durch wiederholtes Ausschütteln der alkalisch gemachten Salzlösung mit Aether gelang es nicht, das Mezcalin zu entfernen. Schliesslich wurde eine Methode ausfindig gemacht, die, allerdings mit bedeutenden Verlusten, zum Ziele führte. Sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Chloroplatinate in Wasser: das Anhalonidinplatinchlorid ist bedeutend schwerer löslich, als das Mezcalinplatinchlorid. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Platindoppelsalz wurde dann mit Chlorkalium zerlegt und die freie Base aus der alkalisirten Lösung in Aether übergeführt. Nach dem Abdestilliren desselben krystallisirte im Kolben das Anhalonidin in kleinen gelblichen Nadeln aus. Das Alkaloïd ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. Auch in Wasser löst es sich ohne Schwierigkeit, so dass es sich aus wässrigen Salzlösungen nach Zusatz von Alkali nicht ausscheidet. Der Schmelzpunkt wurde bei 160° gefunden.

Die Salze des Anhalonidins haben, wie schon erwähnt, eine grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, sowohl in Wasser wie in Alkohol. Das Sulfat bildet feine, zu Kugeln vereinigte Nädelchen, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das Chlor-

hydrat krystallisirt in gut ausgebildeten, wasserklaren Tafeln, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts.

Folgende Alkaloïdreagentien geben mit den wässrigen Anhalonidinsalzlösungen Niederschläge:

Lösung (Chlorhydrat) 1 : 300.

Kaliumquecksilberjodid: Hellgelbe, amorphe Fällung, die nach kurzer Zeit kleine, zu Drusen vereinigte Prismen bildet.

Jodjodkalium: Lange, hellbraune, sehr dünne Nadeln.

Kaliumcadmiumjodid: Stark glänzende, farblose Tafeln.

Goldchlorid: Gelbe, langgestreckte, dünne Tafeln.

Kaliumwismuthjodid, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure: Amorphe, rothe bezw. gelblichweisse Fällungen.

Lösung (Chlorhydrat) 1 : 50

Pikrinsäure: Zu Drusen vereinigte, gelbe Tafeln.

Quecksilberchlorid: Weisse Prismen.

Anhalonidinplatinchlorid, $(C_{12}H_{15}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$. Diese Verbindung scheidet sich beim Zusatz von Platinchlorid zu einer wässrigen Salzlösung sofort krystallinisch ab und bildet dünne gelbrothe Tafeln, in dendritischen oder schmetterlingsflügelähnlichen Formen. Kaltes Wasser löst sehr wenig davon, heisses etwas mehr.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{15}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$.

Procente: C 33.80, H 3.87, N 3.29, Pt 22.85.

Gef. » » 33.55, 33.44, » 4.2[illegible], 4.23, » 3.49, » 23.06.

Das Anhalonidinmolekül enthält, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht, zwei Methoxylgruppen.

Analyse: Ber. für $[C_{10}H_9NO(OCH_3)_2]_2 . H_2PtCl_6$.

Procente: OCH_3 14.55.

Gef. » » 13.88.

3. Anhalonin, $C_{12}H_{15}NO_3$. Dieses Alkaloïd ist kürzlich von L. Lewin eingehend beschrieben worden. Ich kann die Angaben, die von Lewin über die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Anhalonins gemacht worden sind, im Allgemeinen bestätigen und habe ihnen nur wenig hinzuzufügen.

Das Anhalonin wird leicht erhalten, wenn man zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats etwas Ammoniak zufügt. Es erfolgt sofort eine Ausscheidung von schneeweissen, verfilzten Nadeln. Sie sind in Wasser weit weniger löslich, als die eben beschriebenen Alkaloïde. In Aether, Alkohol, Chloroform und Petroleumäther löst sich das Anhalonin leicht. Aus dem letzteren Lösungsmittel kann es in schönen, centimeterlangen Nadeln erhalten werden.

Den Schmelzpunkt giebt Lewin bei 77.5° an. Das von mir dargestellte Anhalonin schmolz bei 85.5° und behielt diesen Schmelzpunkt auch bei nochmaligem Umkrystallisiren.

Anhaloninchlorhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3 . HCl$. Lange, farblose Prismen, leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem und in Alkohol. Die Lösungen drehen die Polarisationsebene nach links, wie schon Lewin angegeben hat. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3 . HCl$.

Procente: C 55.92, H 6.21, N 5.44, HCl 14.17.

Gef. » » 55.77, 56,23, » 6.38, 6.66, » 5.89, » 14.37.

Auch im Anhalonin liess sich nach der Zeisel'schen Methode eine Methoxylgruppe nachweisen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}NO_3(OCH_3) . HCl$.

Procente: OCH_3 12.03.

Gef. » » 11.94.

Anhaloninplatinchlorid, $(C_{12}H_{15}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$. Goldgelbe, mikroskopische Prismen, schwer löslich in Wasser.

Ber. für $(C_{12}H_{15}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.85.

Gef. » » 22.94.

Zu den von Lewin angegebenen Fällungsreactionen kann ich noch folgende hinzufügen.

Lösung 1 : 300.

Quecksilberchlorid: Weisse, lange Nadeln.

Kaliumquecksilberjodid: Weisser, amorpher Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit in dünne, schmale Tafeln umwandelt.

Kaliumcadmiumjodid: Feine Nadeln.

Kaliumwismuthjodid: Zinnoberrother, amorpher Niederschlag.

4. Lophophorin, $C_{13}H_{17}NO_3$. Die freie Base konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Auf Zusatz von etwas Ammoniak oder Kalilauge zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt sie in farblosen öligen Tropfen aus, die nicht fest werden. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc., krystallisirt aber aus diesen Lösungsmitteln nicht.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in undeutlichen, mikroskopischen Nädelchen, aus Wasser garnicht.

Die wässrige Lösung (1 : 300) giebt mit folgenden Alkaloïdreagentien Niederschläge:

Goldchlorid: Amorpher, hellbrauner Niederschlag, aus dem sich bei längerem Stehen gelbe Täfelchen ausscheiden.

Pikrinsäure: Gelbe, aus feinen Nadeln bestehende Kugeln.

Quecksilberchlorid: Weisse, zu Drusen vereinigte Nadeln.

Kaliumcadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure geben verschieden gefärbte amorphe Fällungen.

Leider konnte ich wegen Mangel an Material nicht feststellen, ob die Lösung des salzsauren Salzes optisch activ ist. Zur Analyse bediente ich mich des Platindoppelsalzes.

Lophophorinplatinchlorid, $(C_{13}H_{17}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Platinchlorid zur wässrigen Chlorhydratlösung zufügt. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich das Salz als amorphes, gelbes Pulver, das erst nach längerer Zeit krystallinisch wird, aus; in verdünnten entstehen allmählich kleine, goldgelbe, besenförmig vereinigte Nadeln, die in Wasser und Alkohol etwas löslich sind.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{17}NO_3)_2H_2PtCl_6$.

Procente: C 35.45, H 4.09, N 3.18, Pt 22.16.

Gef. » » 35.44, » 4.21, » 3.50, » 22.28.

Wie die Formel zeigt, enthält das Lophophorin ein Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatome mehr, als die beiden isomeren Alkaloïde Anhalonin und Anhalonidin, $C_{12}H_{15}NO_3$. Leider musste ich auf eine Methoxylbestimmung wegen der geringen Menge des erhaltenen Alkaloïds verzichten. Dadurch hätte vielleicht festgestellt werden können, ob das Lophophorin der Methyläther des Anhalonidins ist. Das Anhalonin enthält, da es in Kalilauge unlöslich ist, kein freies Hydroxyl, kann also keinen Methyläther bilden.

Von den vier in Anhalonium Lewinii enthaltenen Alkaloïden besitzt das Lophophorin die stärkste physiologische Wirkung: schon 0.27 mg rufen bei einem Frosch heftige Krämpfe hervor und 1.1 mg vermag ihn zu tödten.

Alle vier Alkaloïde und ihre Salze, wie auch das Pellotin, geben folgende Farbenreactionen: Mit concentrirter Schwefelsäure betupft färben sie sich citronengelb, beim Erwärmen geht diese Farbe in Violet über. Dieselbe Färbung entsteht in der Kälte, wenn man das Alkaloïd mit Zucker mischt und Schwefelsäure hinzufügt. Salpeterhaltige Schwefelsäure auf das Alkaloïd gebracht oder einige Körnchen Natriumnitrat zur Lösung in concentrirter Schwefelsäure zugefügt erzeugen eine dunkelvioletrothe Farbe, die bald in Braun übergeht.

Bezüglich der Mengenverhältnisse, in denen sich die einzelnen Alkaloïde in der Droge vorfinden, seien folgende auf die freien Alkaloïde berechnete Zahlen angeführt: Mezcalin 6.3 g, Anhalonidin 5.3 g (mit Mezcalin verunreinigt), Anhalonin 3.0 g, Lophophorin 0.5 g.

Hieraus berechnet sich ein Gesammtgehalt an Alkaloïd von 15.1 g = 1.1 pCt., eine Zahl, die aber sicherlich weit unter dem wahren Alkaloïdgehalt liegt, da die Reinigung der verschiedenen Körper mit vielen Verlusten verknüpft ist.

Mit dem Studium dieser Cacteenalkaloïde gedenke ich mich auch weiterhin zu beschäftigen.

41. W. Kerp: Ueber Diphenylenketon und Pseudo-Diphenylenketon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 21. Januar.)

Gelegentlich der Darstellung des Diphenylenketons durch Destillation von diphensaurem Calcium nach den Angaben von Fittig[1]) wurde der schon von diesem Forscher beobachtete »rothe Körper« erhalten, dessen Bildung bei der erwähnten Darstellungsmethode des Diphenylenketons nicht zu vermeiden ist. Diese Substanz, welche auch in geringer Menge beim Erhitzen von diphenylenketoncarbonsaurem Silber[2]) auftritt, und welche ich aus später sich ergebenden Gründen Pseudodiphenylenketon nennen will, ist eingehend, soweit ich die Litteratur übersehe, bisher nicht untersucht worden.

Schmidt und Schultz[3]) erwähnen nur, jedoch ohne nähere Angaben, dass die Sulfosäure des Diphenylenketons von der des »rothen Körpers« verschieden ist, da erstere einen gelben, letztere einen schönen und ächten rothen Farbstoff bilde.

Da der Körper nun verhältnissmässig leicht in grösseren Mengen zu beschaffen ist, und seine Eigenschaften durchaus zu näherer Untersuchung einladen, so habe ich einige orientirende Versuche angestellt, über deren Ergebnisse ich mir in Kürze hier zu berichten gestatte, um mir eine ungestörte Fortführung der Arbeit zu sichern.

Zur Darstellung des Pseudodiphenylenketons verfährt man nach den Angaben Fittig und Schmitz[4]) mit der Abänderung, dass man die Destillation des diphensauren Calciums gleich von Anfang an bei möglichst hoher Temperatur vor sich gehen lässt. Das Destillat stellt dann eine rothgelbe, kräftig riechende Krystallmasse dar, deren Schmelzpunkt bei 76° liegt. Als das Rohproduct ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen wurde, erhielt man Zahlen, welche scharf auf die für Diphenylenketon berechneten Werthe stimmen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_4)_2CO$.

Proc.: C 86.67, H 4.44.

Gef. » » 87.0, 86.48, » 4.45, 4.51.

Verdünnter Alkohol zerlegt das Gemenge in gelbes Diphenylenketon vom Schmp. 83—84° und den rothen Körper. Dieser wird aus Aether in schönen dunkelrothen compacten Krystallen erhalten, welche bei 85°, also nur 1° höher schmelzen, als das Diphenylenketon. Aus der Analyse geht zudem hervor, dass die Substanz die gleiche empirische Zusammensetzung, wie das gelbe Keton besitzt.

[1]) Ann. d. Chem. 166, 373; 193, 117.
[2]) Bamberger u. Hooker, Ann. d. Chem. 229, 158.
[3]) Ann. d. Chem. 207, 345. [4]) Ann. d. Chem. 193, 117.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8O$.

Procente: C 86.67, H 4.44.

Gef. » » 86.38, 86.53, » 4.80, 4.69.

Da die Vermuthung nahe lag, dass man es hier mit einer polymeren Modification des Diphenylenketons zu thun habe, wurden mehrere Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Diese ergaben jedoch das unzweifelhafte Resultat, dass beiden Körpern das gleiche einfache Molekulargewicht zukommt.

Berechnet M = 180.

Gefunden: gelbes Diphenylenketon: 132, 149, 155, 162, 159, 150.

» rother Körper: 143, 165, 162, 159, 153.

Da die Lösungen während des Versuches die rothe Farbe behielten, ist die Möglichkeit eines stattgehabten Zerfalls ausgeschlossen.

Von den beiden isomeren Körpern stellt der gelbe die beständige Modification dar, in welche das rothe Pseudoketon unter mannigfachen Bedingungen übergeht. Der umgekehrte Vorgang ist bisher nicht beobachtet worden. Schon bei längerem Stehen des rothen Körpers im zerstreuten Tageslicht vollzieht sich die Umwandlung, bedeutend rascher in directem Sonnenlicht und innerhalb weniger Stunden, wenn man seine ätherische Lösung stark belichtet. Siedender verdünnter Alkohol, Wasserdampf, alkoholisches Kali oder Natriumäthylat bei schwachem Erwärmen haben die gleiche Wirkung; weniger glatt ist die Einwirkung hoher Temperatur oder die Destillation über Kalk.

Bei allen diesen Umwandlungen ist das Auftreten eines zweiten scharlachroth gefärbten Körpers zu bemerken. Die bis jetzt davon erhaltene Menge genügte jedoch nur, um festzustellen, dass die Substanz bei 250° noch nicht schmilzt und in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien völlig unlöslich ist. Der Versuch, durch Erhitzen des Pseudodiphenylenketons mit Alkohol im Rohr auf 300° eine grössere Menge des neuen rothen Körpers zu gewinnen, verlief in ganz andrer, völlig unerwarteter Richtung. Es entstand lediglich Fluorenalkohol, weisse glänzende Blättchen vom Schmp. 156°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O$.

Procente: C 85.71, H 5.44.

Gef. » » 85.47, » 5.65.

Hierüber ist a. a. O. schon kurz berichtet worden[1]). Wie durch diesen so leicht erfolgenden Uebergang des rothen in den gelben Körper, so offenbaren die beiden Substanzen ihre nahen Beziehungen zu einander auch durch ihr chemisches Verhalten. So entsteht aus beiden durch Reduction der gleiche Fluorenalkohol, durch Einwirkung von Hydroxylamin das gleiche Oxim, durch Behandlung mit schmelzendem Kali dieselbe Phenylbenzoësäure und durch Erhitzen mit Am-

[1]) Diese Berichte 27, 1476.

moniumformiat das gleiche Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus welchen Fluoren isolirt werden konnte. In allen Fällen ist jedoch unverkennbar, dass das Pseudoketon ungleich schwieriger in Reaction tritt, als das Diphenylenketon, dass es demnach nicht als solches, sondern erst nach erfolgter Umlagerung reagirt.

Das Diphenylenketon ist bereits von Barbier[1]) mit Natriumamalgam zu Fluorenalkohol reducirt worden. Schneller führt die Einwirkung von Zink auf die Lösung der Substanz in Eisessig zum Ziel. Der erhaltene Fluorenalkohol war nach einmaligem Umkrystallisiren rein und schmolz bei 156°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O$.

Procente: C 85.71, H 5.44.
Gef. » » 85.30, » 5.68.

Der auf dieselbe Weise aus dem Pseudoketon gewonnene Alkohol war röthlich gefärbt und musste mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt werden, ehe der constante Schmp. 156° erreicht wurde.

Gefunden Procente: C 85.61, H 5.55.

Das schon von Spiegler[2]) durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Diphenylenketons mit Hydroxylaminchlorhydrat bereitete Oxim entsteht momentan, wenn man nach der von Wallach bei den cyclischen Ketonen ausgearbeiteten Methode verfährt. Aus Chloroform-Petroläther wird es in weissen, zolllangen Nadeln vom Schmp. 195° (Spiegler 192°) erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO$.

Procente: C 80.00 H 4.62.
Gef. » » 80.00, » 5.10.

Der rothe Körper tritt trotz längeren Erwärmens des Gemisches auf dem Wasserbade niemals vollständig in Reaction. Der durch Wasser abgeschiedene Niederschlag enthält stets noch deutliche Mengen des Ausgangskörpers, die erst durch öfteres Umkrystallisiren entfernt werden können. Schmelzpunkt des Oxims 195°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO$.

Procente: C 80.00, H 4.62, N 7.18.
Gef. » » 80.00, 79.88, » 4.93, 5.04, » 7.46.

Es ist klar, dass dasselbe Oxim auch entsteht, wenn man das ursprüngliche Destillationsproduct der Diphensäure mit Hxydroxylamin behandelt.

Das Oxim durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder von Chlorphosphor umzulagern, gelang nicht. Während ich noch mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien in der Chemiker-Zeitung ein Referat über die Sitzung der Genfer chemischen Gesellschaft vom 8. November 1894[3]), wonach Pictet die gleiche Erfahrung gemacht

[1]) Ann. phys. chim. (5) 7, 504. [2]) Wiener Monatshefte 5, 195.
[3]) Chem.-Ztg. 1894, 1822.

hat, durch Erhitzen des Oxims mit Chlorzink aber zum Ziel gelangt ist. Es entstand das erwartete Phenanthridon. Nach meinen Beobachtungen ist jedoch die Ausbeute eine sehr schlechte.

Im Vorübergehen wurde das Oxim reducirt. Die durch Einwirkung von Zink auf die Lösung des Oxims in Eisessig erhaltene Base, Diphenylenmethylamin, $(C_6H_4)_2:CH.NH_2$, krystallisirt aus Benzol-Petroläther in schönen weissen Nadeln, welche in warmem Wasser ziemlich löslich sind und bei 161° schmelzen.

Das Chlorhydrat ist ein weisses, krystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9.NH_2HCl$.

Procente:	C 71.71,		H 5.55,		N 6.45,	Cl 16.30.
Gef.	»	» 71.36, 71.40,	» 5.95, 5.84,	» 6.75,	» 16.50.

Der Harnstoff krystallisirt aus Methylalkohol in durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 255°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$.

Procente:	C 75.00,	H 5.36.
Gef.	»	» 74.80,	» 5.77.

Gleichwie das Diphenylenketon zu Phenylbenzoësäure aufgespalten wird, so entsteht aus dem rothen Pseudoketon dieselbe Säure, wenn man es genau nach den Angaben Fittig's[1]) mit Kali verschmilzt. Die erhaltene Säure krystallisirte aus Alkohol in kleinen weissen, bei 110—111° schmelzenden Nadeln und lieferte durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure eine Nitrosäure, welche nach entsprechender Reinigung der Beobachtung Fittig's gemäss bei 221—222° schmolz.

Ammoniumformiat wirkt lediglich reducirend auf die beiden Körper. Es entstand in jedem Fall ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches sich aus heissem Alkohol in weissen Blättchen abschied und durch fractionirte Sublimation zu zerlegen versucht wurde. Der Schmelzpunkt des Sublimats war anfangs 70° (Diphenyl?) und stieg im Verlaufe der Operation über 100°. Die zuletzt sublimirenden Krystalle schmolzen constant bei 112° (Fluoren 113°). Bei der Analyse dieser Fraction wurden jedoch nur angenähert auf Fluoren stimmende Zahlen erhalten; zu weiterer Reinigung war aber die noch zur Verfügung gebliebene Menge an Substanz zu gering.

Analyse: Ber. für $(C_6H_4)_2.CH_2$.

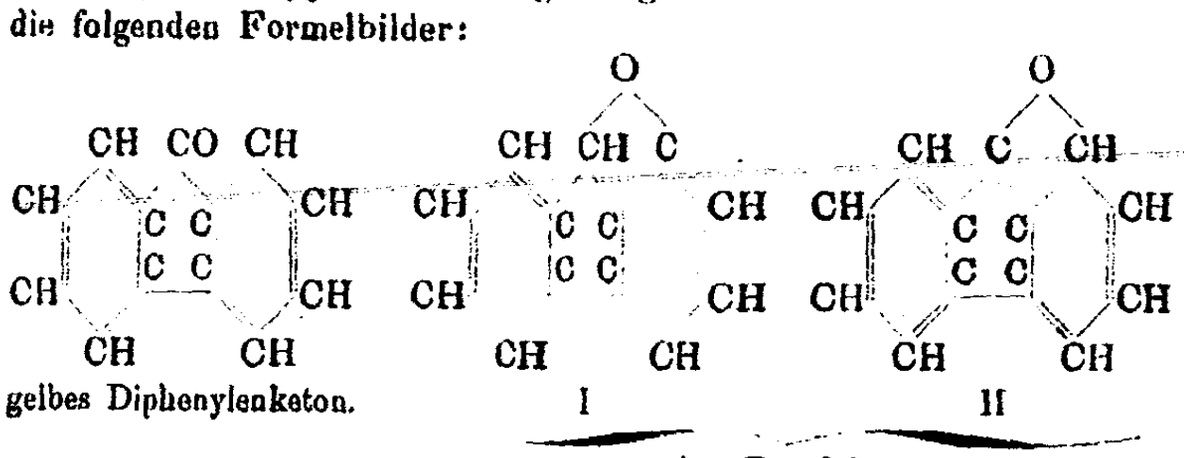
Procente:	C 93.97,	H 6.03.
Gef.	»	» 93.00, 93.00,	» 6.08, 6.70.

Will man schon jetzt versuchen, für den rothen Körper eine Constitutionsformel zu construiren, so ist dafür einerseits die augenscheinlich sehr nahe Verwandtschaft dieser Substanz mit dem Diphenylenketon zu Rathe zu ziehen, andrerseits zu berücksichtigen, dass dieselbe weder ein Keton ist, noch auch den Sauerstoff in Form

[1]) Ann. Chem. 166, 374; 193, 120.

einer Hydroxylgruppe enthält. Das letztere war schon an sich unwahrscheinlich, wurde aber auch experimentell dadurch bestätigt, dass Essigsäureanhydrid ohne Einwirkung blieb.

Es bleibt also vorläufig nur übrig, den Körper als ein Oxyd anzusprechen und für ihn die eine oder andere Formel anzunehmen, welche aus der des Diphenylenketons so zu Stande kommen, dass entweder ein Wasserstoffatom wandert oder sich eine doppelte Bindung verschiebt, und dass sich in jedem Fall der doppelt gebundene Sauerstoff aufrichtet, um mit demjenigen Kohlenstoffatom in Bindung zu treten, von welchem fort die Wanderung des Wasserstoffatoms oder die Verschiebung der doppelten Bindung stattgefunden hat. Man erhält dann die folgenden Formelbilder:



gelbes Diphenylenketon. I

II rothes Pseudoketon.

Von diesen beiden Formeln möge die erste, an sich wohl wahrscheinlichere, vorläufig noch mit allem Vorbehalt als Ausdruck der Constitution des Pseudodiphenylenketons gelten. Sie erklärt hinlänglich den leichten Uebergang des rothen in den gelben Körper — denn dazu braucht sich die soeben nur angenommene Umlagerung nun thatsächlich blos in umgekehrter Richtung zu vollziehen — also auch die Thatsache, dass alle die Derivate der beiden Substanzen identisch sind, welche durch Umformung der Carbonylgruppe bezw. des Oxydringes entstanden sind. Sie lässt aber auch erwarten, dass diejenigen Abkömmlinge die Verschiedenheit der Ausgangskörper bewahrt haben werden, welche diese Gruppen noch unverändert enthalten. Dies ist nun wirklich der Fall.

Die Sulfosäuren von Schmidt und Schultz[1]) habe ich noch nicht genauer untersucht, dagegen gefunden, dass sich das Pseudodiphenylenketon auch gegen rauchende Salpetersäure durchaus verschieden vom Diphenylenketon verhält. Nach Schultz[2]) entsteht beim Auflösen des Ketons in rauchender Salpetersäure in der Kälte wesentlich eine Mononitro-, in der Wärme glatt eine Dinitroverbindung. Die letztere bildet intensiv gelbe, feine Nadeln, welche bei 290° schmelzen. Die Analyse bestätigte die Reinheit meines so dargestellten Präparates.

[1]) loc. cit. [2]) Ann. d. Chem. 203, 103.

Analyse: Ber. für $(C_6H_3 . NO_2)_2CO$.

Procente: C 57.77, H 2.22.

Gef. » » 57.55, » 2.66.

Trägt man das rothe Pseudoketon in mit Eis gekühlte rauchende Salpetersäure ein, so fällt durch Zusatz von Wasser zu der entstandenen Lösung ein flockiger braunrother Niederschlag, welcher in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist und auch von siedendem Eisessig nur schwer aufgenommen wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man schliesslich kleine verfilzte Nadeln, welche beinahe weiss mit einem Stich ins Gelbliche sind, bei 310°, also 20° höher schmelzen als das Dinitrodiphenylenketon und gemäss der Analyse mit diesem isomer sind.

Analyse: Ber. für $(C_6H_3 . NO_2)_2CO$.

Procente: C 57.77, H 2.22, N 10.37.

Gef. » » 57.40, 57.25, 57.44, » 2.70, 2.44, 2.62, » 10.39.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sollen nach mancherlei Richtungen hin ergänzt und namentlich auch auf das sogen. Isodiphenylenketon von Carnelley und Dunn[1]) sowie auf die beiden isomeren Modificationen des Benzophenons ausgedehnt werden. Die gewonnenen Ergebnisse werden s. Z. in den Annalen der Chemie im Zusammenhang mitgetheilt werden.

Göttingen, im Januar 1896.

42. H. Bablich und St. v. Kostanecki: Ueber Oxybenzalacetophenone.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Aus Gründen, welche aus der nächsten Abhandlung näher ersichtlich sind, haben wir die Darstellung des *o*-Oxybenzalacetophenons aus Salicylaldehyd und Acetophenon unternommen und im Anschluss hieran auch den *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd der analogen Reaction unterworfen.

Es zeigte sich, dass die Oxybenzalacetophenone aus allen drei Oxybenzaldehyden unschwer erhaltbar sind; man muss indessen eine bedeutend stärkere Natronlauge anwenden, als dies bei den meisten ähnlichen Condensationen der Fall ist, und zweckmässig in verdünnter alkoholischer Lösung arbeiten.

2-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4<^{(2)OH}_{(1)CH:CH . CO . C_6H_5}$.

1 Theil Salicylaldehyd und 1 Theil Acetophenon werden in 6 Theilen Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 Theil Natron-

[1]) Diese Berichte 21, 2005.

hydrat in wenig Wasser versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich rothgelb, und nach einiger Zeit beginnt die partielle Ausscheidung des in Natronlauge schwer löslichen Natronsalzes des 2-Oxybenzalacetophenons. Man lässt das Ganze 24 Stunden stehen und giesst es alsdann in viel Wasser. Hierbei fällt ein Körper aus, der durch Auswaschen mit Alkali farblos erhalten werden kann, und der, wie in der Mittheilung von Cornelson und dem Einen von uns näher begründet ist, als *o*-Oxybenzaldiacetophenon aufzufassen ist.

Das 2-Oxybenzalacetophenon ist in Form seines Natronsalzes in der wässerigen Lösung enthalten und fällt aus derselben beim Ansäuern aus. Es ist zweckmässig, den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter Natronlauge aufzunehmen und die Lösung des Natronsalzes noch einmal zu filtriren, da häufig geringe Mengen von Benzaldiacetophenon im verdünnten Alkohol bei der ersten Filtration gelöst bleiben. Das wiederum durch Salzsäure in Freiheit gesetzte 2-Oxybenzalacetophenon muss sehr sorgfältig ausgewaschen werden, weil der Körper beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol gegen jede Spur von Salzsäure sehr empfindlich ist, indem dann die Kryställchen leicht eine grünliche Färbung annehmen. Das reine 2-Oxybenzalacetophenon krystallisirt hingegen aus verdünntem Alkohol in rein gelb gefärbten Blättern, die bei 153—155° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.36, H 5.36.
Gef. » » 80.21, » 5.42.

Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich, etwas schwerer in heissem Benzol, ziemlich schwer in Chloroform und sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Von verdünnter Natronlauge wird sie mit rothgelber Farbe aufgenommen, auf Zusatz von concentrirtem Alkali fällt das Natronsalz in orange gefärbten Nadeln aus. Mit conc. Schwefelsäure erhält man eine rothgelbe Färbung.

Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon,
$CH_3COO.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$,

dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Beim Umkrystalliren aus Alkohol scheiden sich Krystallkrusten ab, die aus kleinen Blättchen bestehen. Schmp. 68 — 69°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$.

Procente: C 76.69, H 5.26.
Gef. » » 76.51, » 5.11.

Das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon nimmt in Schwefelkohlenstofflösung sehr leicht 2 Atome Brom auf[1]). Sofort beginnt die Aus-

[1]) Aus dem freien 2-Oxybenzalacetophenon konnten wir kein krystallisirtes Bromadditionsproduct erhalten. Das Brom wird hier nicht glatt addirt, sondern es wirkt zugleich substituirend, denn es entweicht Bromwasserstoffsäure.

scheidung von Krystallkrusten. Man lässt am besten den Schwefelkohlenstoff vollständig verdunsten und krystallisirt die zurückgebliebene Krystallmasse aus Alkohol um.

Das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid, $CH_3COO.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$, ist auch in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in blendend weissen Prismen, die bei 134—135° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}Br_2O_3$.

Procente: C 47.94, H 3.29, Br 37.55.

Gef. » » 47.91, » 3.34, » 37.05.

3-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4<^{(3)OH}_{(1)CH:CH.CO.C_6H_5}$. Zu seiner Darstellung wird *m*-Oxybenzaldehyd (1 Th.) und Acetophenon (1 Th.) in 6 Th. Alkohol gelöst und die Lösung mit 2 Th. Natronhydrat in 2 Th. Wasser versetzt. Die citronengelb gefärbte Flüssigkeit lässt man 24 Stunden stehen und giesst sie alsdann in verdünnte Salzsäure. Es bilden sich gelblich-weisse Klumpen, die nach kurzer Zeit fest werden. Sie werden auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thontellern abgepresst. Behufs Reinigung wird das Product in verdünnter Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So werden weisse Blättchen erhalten, die bei 159—160° schmelzen und in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.36, H 5.36.

Gef. » » 80.16, 80.00 » 5.46, 5.53.

In Alkali ist der Körper mit schwach gelber Farbe leicht löslich, conc. Schwefelsäure nimmt ihn mit gelber Farbe auf.

Das Acetyl-3-Oxybenzalacetophenon,

$CH_3.COO.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$,

bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallirt weisse Blättchen, die bei 102—103° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$.

Procente: C 76.69, H 5.26.

Gef. » » 76.58, » 5.50.

Acetyl-3-Oxybenzalacetophenondibromid,

$CH_3COO.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$.

Die eben beschriebene Acetylverbindung wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und die berechnete Menge Brom ebenfalls in Schwefelkohlenstofflösung in kleinen Portionen zugegeben. Nachdem das Brom absorbirt war, wurde die Lösung in eine Krystallisirschale gegossen und der Schwefelkohlenstoff verdunsten gelassen. Die zurückbleibende Krystallkruste ist in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff

leicht, schwerer in Alkohol löslich. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei weisse Nadeln vom Schmp. 170—171° erhalten wurden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}Br_2O_3$.

Procente: C 47.94, H 3.29, Br 37.55.
Gef. » » 48.16, » 3.41, » 37.41.

Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit aufgeschlämmtem Kupferpulver kann diese Verbindung entbromt werden; dabei wird das Acetyl-3-Oxybenzalacetophenon zurückerhalten. Bei der gleichen Behandlung verliert auch das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid das addirte Brom und geht in das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon über.

Bei der Paarung des *p*-Oxybenzaldehyds mit Acetophenon entsteht das

4-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4{<}^{(4)OH}_{(1)CH:CH.CO.C_6H_5}$. Die Mengenverhältnisse waren bei seiner Darstellung genau dieselben, wie sie beim 2-Oxybenzalacetophenon angegeben wurden. Nach 24stündigem Stehen wird die tiefgelbe Lösung in verdünnte Salzsäure eingetragen, wobei sich das 4-Oxybenzalacetophenon zuerst ölig abscheidet, nach kurzer Zeit aber vollständig erstarrt. Es wird durch Lösen in Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Es krystallisirt in schwach gelben Schüppchen, die bei 182—183.5° schmelzen und in Alkali mit tief gelber Farbe löslich sind. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist orangefarben.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.36, H 5.36.
Gef. » » 80.48, » 5.50.

Acetyl-4-Oxybenzalacetophenon,

$CH_3COO.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$.

Nach der üblichen Methode acetylirt, liefert das 4-Oxybenzalacetophenon eine aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung vom Schmp. 129—131°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$.

Procente: C 76.69, H 5.26.
Gef. » » 77.08, » 5.14.

Das Acetyl-4-Oxybenzalacetophenondibromid,

$CH_3.COO.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$,

krystallisirt aus Alkohol in länglichen Blättchen vom Schmp. 148°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}Br_2O_3$.

Procente: C 47.94, H 3.29, Br 37.55.
Gef. » » 48.17, » 3.68, » 37.12.

Bern, Universitätslaboratorium.

43. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Ueber α-Cumaryl-Phenylketon.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Von dem in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen 2-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4<^{OH}_{CH:CH.CO.C_6H_5}$, hofften wir zu dem Flavon, $C_6H_4<^{O-C.C_6H_5}_{CO-\ddot{C}H}$, der Muttersubstanz des Chrysins, des Fisetins und des Quercetins zu gelangen. Würde es nämlich gelingen, den Zimmtsäurerest in der erwähnten Verbindung, wie dies Baeyer bekanntlich bei der Zimmtsäure durchgeführt hat, in den Rest der Benzoylessigsäure überzuführen, so könnte das entstandene 2-Oxy-Benzoylacetophenon, $C_6H_4<^{OH}_{CO.CH_2.CO.C_6H_5}$, durch Wasserabspaltung in das gesuchte Flavon übergehen.

Der mit Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid angestellte Versuch hat gezeigt, dass diese Verbindung sehr leicht durch alkoholisches Kali verändert wird. Wir erhielten hierbei einen Körper, der die Zusammensetzung des Flavons besitzt, indessen ganz anders constituirt ist.

Löst man das von Bablich und dem Einen von uns erhaltene Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid in Alkohol und setzt zu der warmen Lösung starke Kalilauge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit momentan rothgelb, und auf Wasserzusatz setzt sich ein lockerer, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen mit Wasser kein Brom mehr enthält und unzersetzt bei 360° destillirt. Das Destillat erstarrt zu einer schwach gelben, strahligen Masse. Der Schmelzpunkt liegt bei 91°. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist werden sehr schwach gelblich gefärbte, rhombische Säulen erhalten, die von conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$.

	Procente:	C 81.08, H 4.50.
Gef.	»	» 80.72, » 4.55.

Der Körper ist in wässrigen Alkalien vollständig unlöslich; beim Schmelzen mit Kalihydrat tritt Spaltung ein, wobei ein flüchtiges, stark riechendes Oel entweicht. Um dasselbe zu fassen, haben wir 1 Th. des Körpers und 10 Th. 30procentiger Kalilauge in einen Kolben gebracht, denselben mit einem Kühler verbunden und den Inhalt auf einem Asbestteller langsam eingedampft. Erst wenn der grösste Theil des Wassers entwichen ist, beginnt die Reaction. Es destillirt mit den Wasserdämpfen das riechende Oel über und sammelt

sich in der Vorlage in Form von farblosen, schweren Tropfen. Dieselben wurden mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Es ging alles um 170°. Das Oel erwies sich bei der Analyse als Cumaron.

Analyse: Ber. für C_8H_6O.

Procente: C 81.35, H 5.08.

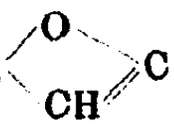
Gef. » » 81.14, » 5.28.

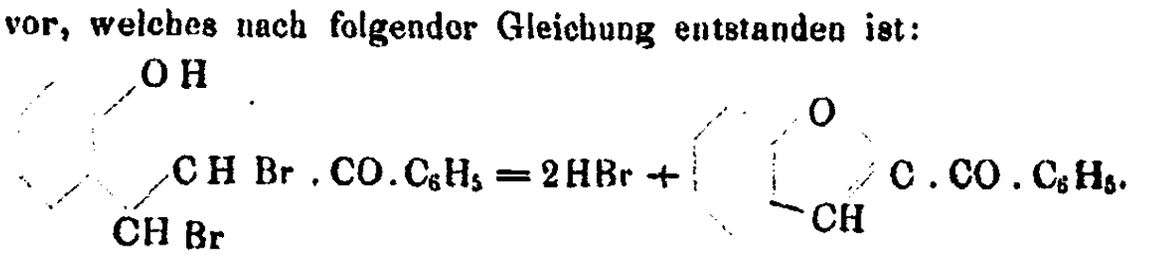
Die Färbung mit conc. Schwefelsäure war ganz dieselbe, wie bei dem uns durch die Freundlichkeit des Hrn. Krämer zur Verfügung gestellten Cumaron aus dem Steinkohlentheer. Auch die grosse Beständigkeit des von uns erhaltenen Oeles gegen starkes Alkali steht gut in Einklang mit der Angabe von Krämer und Spilker[1]), dass das Cumaron »selbst auf schmelzendes Alkali getröpfelt, bis auf ganz kleine Mengen, welche verkohlen, unverändert überdestillirt«.

Die nach dem Abtreiben des Cumarons zurückgebliebene Schmelze wurde in Wasser gelöst, filtrirt und angesäuert. Es fiel hierbei ein Niederschlag aus, der sich als Benzoësäure erwies.

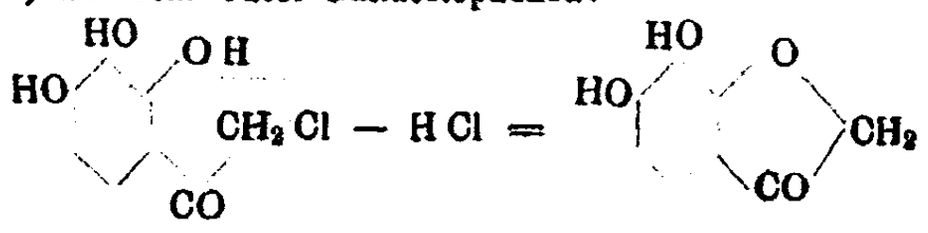
Der Körper $C_{15}H_{10}O_2$ wurde somit durch schmelzendes Alkali in Cumaron und Benzoësäure nach folgender Gleichung gespalten:

$$C_{15}H_{10}O_2 + H_2O = C_8H_6O + C_6H_5 . COOH.$$

Hieraus ergiebt sich auch unzweideutig seine Constitution. Der Körper stellt das α-Cumaryl-Phenylketon, C_6H_4  $C . CO . C_6H_5$, vor, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



Es scheinen überhaupt solche *o*-hydroxylirte Verbindungen, die am zweiten Kohlenstoffatom der kohlenstoffhaltigen Seitenkette Halogene enthalten, zur Bildung sauerstoffhaltiger 5gliedriger Ringe sehr geneigt zu sein. Die Bildung der Cumarylsäure aus α-Brom-Cumarin und die Entstehung des Anhydro-Gallacetophenons von Nencki[2]) aus dem Chlor-Gallacetophenon:



mögen als weitere Beispiele hier citirt werden.

[1]) Diese Berichte 23, 78.

[2]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1893, 110.

Auf ganz analogem Wege hat Hr. Diamant ein Homologes des *α*-Cumaryl-Phenylketons, das *α*-Cumaryl-*p*-Tolylketon, dargestellt.

Durch Paarung von Salicylaldehyd mit Methyl-*p*-Tolylketon unter ganz denselben Bedingungen, wie sie bei der Darstellung des *o*-Oxybenzalacetophenons in der Mittheilung von Bablich und dem Einen von uns angegeben sind, erhielt er neben einem in Alkali unlöslichen Körper [1]) das in verdünnter Natronlauge lösliche

o-Oxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketon,

$C_6H_4{<}^{(2)OH}_{(1)CH:CH.CO.(1)C_6H_4.(4)CH_3}$.

Dasselbe bildet gelbe Blättchen. Schmp. 152°. Die Lösungsfarbe in Alkali und in conc. Schwefelsäure ist orange.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$.

Procente: C 80.67, H 5.85.
Gef. » » 80.25, » 6.07.

Das Acetyl-*o*-Oxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketon,

$CH_3COO.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4(CH_3)$,

krystallisirt in Blättchen, die bei 112° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_3$.

Procente: C 77.14, H 5.71.
Gef. » » 77.19, 76.94, » 5.95, 5.77.

Acetyl-*o*-Oxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketondibromid,

$CH_3COO.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_4(CH_3)$.

Rhombische Tafeln vom Schmp. 136—137°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}Br_2O_3$.

Procente: C 49.14, H 3.64, Br 39.73.
Gef. » » 49.26, 49.48, » 3.83, 3.83, » 40.20.

α-Cumaryl-*p*-Tolylketon, $C_6H_4{<}^{O}_{CH}{>}C.CO.C_6H_4(CH_3)$.

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es breite Spiesse. Schmp. 96°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$.

Procente: C 81.35, H 5.08.
Gef. » » 81.04, » 5.41.

Bei der Kalispaltung wurde Cumaron und *p*-Toluylsäure erhalten.

Bern, Universitätslaboratorium.

[1]) cfr. die folgende Abhandlung.

44. A. Cornelson und St. v. Kostanecki: Zur Einwirkung der Aldehyde auf Ketone.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Nach den Untersuchungen von Schmidt[1]) und von Claisen und Ponder[2]) reagiren die Aldehyde auf Ketone bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge unter Bildung von ungesättigten Ketonen nach der allgemeinen Gleichung:

$$R.CH:O + CH_2{<}^{R'}_{COR''} = R.CH:CR'.CO.R''.$$

Von beiden Seiten wurde die Leichtigkeit betont, mit welcher diese Art der Condensation eintritt. Die Reaction braucht nicht durch Wärmezufuhr unterstützt zu werden, und es genügen schon sehr kleine Mengen von Natronlauge, um sehr gute Ausbeuten an ungesättigten Ketonen zu erhalten.

Hingegen haben wir in den citirten Arbeiten keine Angaben darüber gefunden, ob ein stärkerer Zusatz von Natronlauge irgend welchen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt.

Die Resultate, die wir bei der Paarung des Salicylaldehyds mit Acetophenon erhalten haben, lassen es aber als erwünscht erscheinen, das Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Ketone wieder aufzunehmen, indem wir bei Gegenwart von concentrirtem Alkali ein ganz anderes Product als das 2-Oxybenzalacetophenon erhielten.

Bei der Condensation von Salicylaldehyd mit Aceton[3]) oder mit Acetophenon[4]) zu den entsprechenden ungesättigten Ketonen muss die Natronlauge bedeutend concentrirter als allgemein üblich genommen werden. Dabei haben wir stets neben dem 2-Oxybenzalacetophenon das Auftreten noch eines anderen Körpers beobachtet, dessen Menge um so grösser wurde je mehr Alkali man zu der alkoholischen Lösung der beiden Componenten hinzusetzte. Der neue Körper musste durch Condensation des Salicylaldehyds mit Acetophenon entstanden sein, das bewies seine glatte Spaltung beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Salicylaldehyd und Acetophenon. Von dem 2-Oxybenzalacetophenon war er aber völlig verschieden. Er krystallisirte aus Alkohol in weissen Nadeln (das 2-Oxybenzalacetophenon bildet gelbe Tafeln) und war in Alkali vollständig unlöslich, während das 2-Oxybenzalacetophenon in verdünnter Natronlauge mit orangerother Farbe leicht löslich ist. Wegen der letzteren Eigenschaft waren wir anfangs geneigt anzunehmen, dass das Hydroxyl des Salicylaldehyds bei der

---

[1]) Diese Berichte 13, 2342, 14, 557 und 1459.
[2]) Ann. d. Chem. 223, 137.
[3]) cfr. Harries, Diese Berichte 24, 3180.
[4]) cfr. die vorstehende Mittheilung von Bablich und Kostanecki.

Reaction betheiligt sei. Dies trifft aber nicht zu; der Körper enthält, trotzdem er in Alkalien unlöslich ist, eine freie Hydroxylgruppe, da er eine Acetylverbindung liefert. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmten im Kohlenstoffgehalt genau auf die Formel eines *o*-Oxybenzalacetophenons.

Erst das Studium der weiter unten beschriebenen Derivate stellte fest, dass dem Körper die Formel $C_{23}H_{20}O_3$ zukommt, und dass er somit nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$HO . C_6H_4 . CHO + 2\,CH_3 . CO . C_6H_5 = H_2O + C_{23}H_{19}O_2(OH).$$

Hierdurch waren die Darstellungsbedingungen des neuen Körpers gegeben; er entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man zwei Moleküle Acetophenon auf 1 Mol. Salicylaldehyd bei Gegenwart von starker Natronlauge einwirken lässt. Da nun mit weniger concentrirtem Alkali das 2-Oxybenzalacetophenon durch Zusammentritt von je einem Molekül der beiden Ausgangssubstanzen erhalten wird, so lag die Vermuthung nahe, der Körper $C_{23}H_{20}O_3$ könnte aus der letzteren Verbindung durch Aufnahme von noch einem Mol. Acetophenon entstanden sein. Der Versuch bestätigte dies; wir haben durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von 2-Oxybenzalacetophenon mit Acetophenon bei Gegenwart von conc. Natronlauge denselben Körper mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Die Addition von Acetophenon kann hier theoretisch zu zwei Verbindungen führen:

$$\text{I.}\quad HO . C_6H_4 . CH\!<\!\begin{matrix}CH_2 . CO . C_6H_5\\ CH . CO . C_6H_5\\ \quad\;\; H\end{matrix}\quad \text{oder}$$

$$\text{II.}\quad HO . C_6H_4 . \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CH\!<\!\begin{matrix}CH_2 . CO . C_6H_5\\ CO . C_6H_5\end{matrix}.$$

Nach dem was wir über die Anlagerungen an ungesättigte Verbindungen wissen[1]), ist die zweite Formel so gut wie ausgeschlossen, und die erste Formel muss als die richtige angesehen werden. Hiernach würde der Körper *o*-Oxybenzaldiacetophenon zu nennen sein und in die Klasse der 1.5-Diketone gehören.

Bisher sind für die Darstellung der 1.5-Diketone nur solche Ketone verwerthet worden, »die saure Methylenwasserstoffatome« enthielten, wie die Körper vom Acetessigestertypus[2]) und das Desoxy-

[1]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. 35, 349 und 37, 522. Auwers, Diese Berichte 24, 307. Knoevenagel und Weissgerber, Diese Berichte 26, 436. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 24. Michael, Diese Berichte 27, 2126. Vorländer, Diese Berichte 27, 2053. Knoevenagel, Diese Berichte 27, 2337.

[2]) Hantzsch, Diese Berichte 18, 2585. Engelmann, Ann. d. Chem. 231, 67. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 24.

benzoïn[1]). Man hat diese Ketone entweder direct auf einen Aldehyd oder auf ein ungesättigtes Keton[2]) einwirken lassen. Der vorliegende Fall, wo ein nach dem Typus $CH_3 . CO . R'$ zusammengesetztes Keton — das Acetophenon — mit einem Aldehyd bei Gegewart eines passenden Condensationsmittels zu einem 1.5-Diketon zusammentritt, stellt zahlreiche Synthesen dieser interessanten Körperklasse in Aussicht. Ob sich nun überall die 1.5-Diketone mit derselben Leichtigkeit erhalten lassen werden, darüber möchten wir uns heute noch nicht aussprechen. Jedenfalls müssen ganz allgemein die Ketone nach dieser Richtung untersucht werden, denn schon jetzt scheint es uns keinem Zweifel zu unterliegen, dass sich die Synthesen der 1.5-Diketone auf eine viel breitere Basis stellen lassen werden, als man dies bisher angenommen hat.

2-Oxybenzaldiacetophenon, $HO . C_6H_4 . CH : (CH_2 . CO . C_6H_5)_2$.

Zu seiner Darstellung werden Salicylaldehyd (1 Th.) und Acetophenon (2 Th.) in 10 Th. Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 2 Th. Natronhydrat in 2 Th. Wasser hinzugesetzt. Man lässt 24 Std. stehen und giesst das Ganze in viel Wasser, wobei das 2-Oxybenzaldiacetophenon ausfällt, während geringe Mengen des *o*-Oxybenzalacetophenons in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird nun auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und mehrmals aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. Man erhält so weisse, dünne Säulen vom Schmp. 131°, die in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{33}H_{20}O_3$.

Procente: C 80.23, H 5.81,

Gef. » » 80.06, 80.32, 80.02, » 5.99, 5.69, 5.96.

Das 2-Oxybenzaldiacetophenon ist selbst in warmer verdünnter Natronlauge vollständig unlöslich. Bringt man es aber in 15procentige Kalilauge und kocht die Lauge ein, so wird es, wenn die Kalilauge genügende Concentration erlangt hat, von derselben angegriffen. Mit den Wasserdämpfen destillirt alsdann das Acetophenon, während der Salicylaldehyd, an Kali gebunden, im Kolben zurückbleibt. Die Spaltung erfolgt glatt. Wie bereits erwähnt, bildet sich auch das 2-Oxybenzaldiacetophenon, wenn man das 2-Oxybenzalacetophenon (1 Th.) und Acetophenon (1 Th.) in Alkohol löst und hierzu eine Lösung von 2 Th. Natronhydrat in wenig Wasser hinzusetzt[3]). Nach

---

[1]) Japp und Klingemann, Diese Berichte 21, 2934. Knoevenagel und Weissgerber, Diese Berichte 26, 44. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 24. [2]) Knoevenagel, l. c.

[3]) Beim Stehenlassen von 2-Oxybenzalacetophenon allein mit alkoholischer Natronlauge entstand der Körper nicht. Wir erwähnen den Versuch ausdrücklich, weil wir inzwischen die Beobachtung gemacht haben, dass einige

24stündigem Stehen fällt man das entstandene 2-Oxybenzaldiacetophenon mit Wasser und reinigt es wie oben angegeben.

Acetyl-2-Oxybenzaldiacetophenon,

$CH_3CO . C_6H_4 . CH : (CH_2 . CO . C_6H_5)_2$,

wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Prismen, die bei 83—84° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{22}O_4$.

Procente: C 77.72, H 5.70,

Gef. » » 77.85, 77.79, 77.30, 77.46, » 5.44, 6.08, 5.80, 5.83.

2-Oxybenzaldi-Methyl-*p*-Tolylketon,

$HO . C_6H_4 . CH : (CH . CO . (1) C_6H_4 (4) CH_3)_2$.

Diese Verbindung wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des 2-Oxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketons [1]) erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, die bei 131—132° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{24}O_3$.

Procente: C 80.64, H 6.45,

Gef. » » 80.86, 80.69, 80.65, » 6.88, 6.74, 6.55.

Das Acetyl-2-oxybenzaldi-Methyl-*p*-Tolylketon,

$CH_3CO . C_6H_4 . CH : (CH_2 . CO . C_6H_4 . CH_3)_2$.

Weisse Prismen, die bei 95° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{26}O_4$.

Procente: C 78.26, H 6.28.

Gef. » » 77.84, » 6.21.

5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon,

$HO . C_6H_3Br . CH : (CH_2 . CO . C_6H_5)_2$.

Auch diese Verbindung bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung des entsprechenden ungesättigten Ketons, des 5-Brom-2-Oxybenzalacetophenons [2]). Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen, rosettenförmig gruppirten Nadeln, die bei 158—159° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{19}BrO_3$.

Procente: C 65.25, H 4.49, Br 18.91.

Gef. » » 65.04, 64.91. » 4.48, 4.35, » 18.51.

---

ungesättigte Ketone durch alkalische Agentien verändert werden und dieselben Körper liefern, die wir aus dem Reactionsproducte der Aldehyde auf Ketone bei Gegenwart von concentrirter Natronlauge in besserer Ausbeute ebenfalls erhalten haben. Die Untersuchung dieser merkwürdiger Weise bisher übersehenen Verbindungen ist bereits so weit vorgeschritten, dass recht bald weitere Mittheilungen aus meinem Laboratorium erfolgen werden.

Kostanecki.

[1]) cfr. Die vorstehende Mittheilung von Kostanecki und Tambor.

[2]) cfr. die folgende Abhandlung.

5-Brom-Acetyl-2-Oxybenzaldiacetophenon,

$CH_3CO \cdot C_6H_3Br \cdot CH:(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$.

Bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse, dicke Säulen. Schmp. 107°.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{21}BrO_4$.

Procente: C 64.52, H 4.52.

Gef. » » 64.49, » 4.62.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

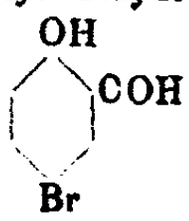
45. St. v. Kostanecki und E. Oppelt: Ueber einige Derivate des 2-Oxybenzalacetophenons.

(Eingegangen am 24. Januar.)

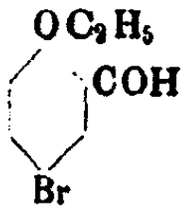
Im weiteren Verlaufe der Studien über die Umwandlungsproducte des 2-Oxybenzalacetophenons interessirte uns sein Aethyläther, zu dem wir durch Alkylirung des 2-Oxybenzalacetophenons mit Aethyljodid zu gelangen hofften. Da wir hierbei indessen keinen krystallisirten Aether erhalten konnten, so versuchten wir, denselben durch Paarung des Aethylsalicylaldehyds mit Acetophenon bei Gegenwart von Natronlauge darzustellen. Aber auch auf diesem Wege resultirte nur ein ölartiges Product, das trotz wiederholter Versuche nicht zum Erstarren zu bringen war. Dass aber dieses Oel zum grössten Theile aus dem gesuchten Aethyläther bestand, bewies die Zusammensetzung des Bromproductes, welches wir durch Eintragen von Brom in das in Schwefelkohlenstoff gelöste Oel erhielten. Dasselbe erwies sich nämlich als ein Brom-2-Aethoxybenzalacetophenondibromid,

$$C_2H_5O \cdot C_6H_3Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5,$$

welches beim Kochen mit fein vertheiltem Kupfer unter Abspaltung des addirten Broms in ein sehr schön krystallisirendes Brom-2-Aethoxybenzalacetophenon überging.

Da hier ein Bromsubstitutionsproduct der von uns gewünschten Verbindung vorlag, so haben wir sowohl, um eine bessere Darstellungsmethode für dasselbe aufzufinden, als auch um die Stellung des Bromatoms in dem Reste des Salicylaldehyds zu ermitteln, die Einwirkung des Bromsalicylaldehyds [1]),  , und des Bromsalicylaldehyd-

[1]) Piria, Ann. d. Chem. 30, 171, Löwig, Poggendorffs Ann. 46, 57, Heerlein, Berz. Jahresb. 25, 484, Bradley, diese Berichte 22, 1134.

äthyläthers [1]),  , auf das Acetophenon einer näheren Untersuchung unterworfen. Es hat sich hierbei gezeigt, dass durch Paarung des Bromsalicylaldehydäthyläthers mit Acetophenon dasselbe Brom-2-äthoxybenzalacetophenon entsteht, wie durch Abspaltung des Broms aus dem oben erwähnten Dibromid. Es stellt somit das 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenon vor.

5-Brom-2-oxybenzalacetophenon, $OH.C_6H_3Br.CH:CH.CO.C_6H_5$.

8 Theile Bromsalicylaldehyd und 5 Theile Acetophenon wurden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 10 Theilen Natronhydrat in 10 Theilen Wasser allmählich versetzt. Nach 24stündigem Stehen schied sich beim Eingiessen in viel Wasser das 5-Brom-2-oxybenzaldiacetophenon [2]) ab, während aus dem Filtrate auf Zusatz von Salzsäure das 5-Brom-2-oxybenzalacetophenon ausgefällt wurde. Durch

---

[1]) Perkin, Ann. d. Chem. 145, 304. Der Bromsalicylaldehydäthyläther wurde durch Bromiren des Salicylaldehyläthyläthers (M. Löw, Monatsh. f. Chem. 12, 393) in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt. Behufs Feststellung seiner Constitution haben wir ihn mit verdünnter Natronlauge übergossen und unter andauerndem, gelindem Erwärmen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, so lange noch ölige Tropfen von unverändertem Bromsalicylaldehydäthyläther zu bemerken waren. Nach dem Abfiltriren fiel durch eine Mineralsäure eine Aethylbromsalicylsäure aus, die aus verdünntem Alkohol in Blättchen, aus viel Wasser in Nadeln krystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_3Br$.

Procente: Br 32.59.

Gef. » » 32.51.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 131°. Die Säure war somit identisch mit der von Peratoner (Gazz. chim. 16, 412) aus der α-Bromsalicylsäure, , erhaltenen Aethylbromsalicylsäure. Dem Bromsalicylaldehydäthyläther muss also die Formel zuertheilt werden.

Beim Bromiren des Salicylaldehyds tritt das Bromatom ebenfalls in die *p*-Stellung zum Hydroxyl ein, da wir bei der Aethylirung des Bromsalicylaldehyds den obigen Bromsalicylaldehydäthyläther erhalten haben.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OC_2H_5)(COH)Br$

Procente: C 47.16, H 3.92, Br 34.86.

Gef. » » 46.81, » 3.76, » 34.53.

[2]) cfr. die vorstehende Abhandlung von Cornelson und Kostanecki.

nochmaliges Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure liess sich das letztere vollständig von dem alkaliunlöslichen Nebenproducte trennen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei 168° unter Zersetzung schmolzen und sich sowohl in Natronlauge als auch in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe lösten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}BrO_2$.

Procente: C 59.41, H 3.63, Br 26.34.

Gef. » » 59.61, » 3.64, » 26.18.

Das Natriumsalz des 5-Brom-2-oxybenzalacetophenons ist in Wasser leicht löslich. Setzt man aber mehr Natronlauge zu, so krystallisirt es in glitzernden, rothen Nädelchen aus.

Das 5-Brom-Acetyl-2-oxybenzalacetophenon,

$$C_6H_3Br{<}\begin{matrix}OCOCH_3\\CH:CH.CO.C_6H_5,\end{matrix}$$

wurde dargestellt mittels Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurem Natron. Es krystallisirt aus Alkohol in rosettenförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln. Schmp. 133.5—135°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}BrO_3$.

Procente: C 59.17, H 3.76, Br 23.19.

Gef. » » 59.53, » 3.91, » 22.86.

5-Brom-Acetyl-2-oxybenzalacetophenondibromid,

$CH_3COO.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$.

Giebt man zu einer Lösung von 5-Bromacetyl-2-oxybenzalacetophenon in Schwefelkohlenstoff Brom (2 At.) hinzu, so wird dasselbe ohne Bromwasserstoffentwicklung absorbirt und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein schwach gelb gefärbter Krystallbrei, der selbst in kochendem Alkohol sehr schwer, leicht hingegen in heissem Benzol löslich ist und deswegen aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die den Schmelzpunkt 158—160° besitzen und das 5-Bromacetyl-2-oxybenzalacetophenondibromid vorstellen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}Br_3O_3$.

Procente: C 40.39, H 2.57.

Gef. » » 40.52, » 2.69.

5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenon,

$C_2H_5O.C_6H_3Br.CH:CH.CO.C_6H_5$.

Dieser sehr schön krystallisirende Körper entsteht aus folgenden Verbindungen:

1. aus 5-Brom-2-oxybenzalacetophenon. Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Aethyljodid und Kalihydrat auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction.

2. aus 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenondibromid. Dasselbe wird im Alkohol gelöst, die Lösung mit einer feuchten Paste von frisch gefälltem, metallischen Kupfer versetzt und das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird nun in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (Analyse 1).

3. (Darstellung) aus Bromsalicylaldehydäthyläther und Acetophenon. 10 g des Bromsalicylaldehydäthyläthers und 5.2 g Acetophenon werden in 60 g Alkohol gelöst und in diese Lösung Natronlauge eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und erstarrt nach einigen Minuten zu einem dicken, schwach gelben, krystallinischen Brei, der aus Alkohol umkrystallisirt wird (Analyse 2).

Das 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenon ist in warmem Alkohol leicht löslich. Beim Erkalten werden lange, gut ausgebildete, sehr schwach gelb gefärbte Nadeln erhalten, die bei 98—100° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}BrO_2$.

Procente: C 61.63, H 4.53, Br 24.11.

Gef. » » 61.12, 61.55, » 4.62, 4.65, » 23.33, 23.71.

Die Identität aller drei Präparate des 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenons wurde durch Ueberführung in das

5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenondibromid,

$C_2H_5O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$,

festgestellt. Dasselbe entsteht sehr glatt, wenn man Brom (2 At.) in Schwefelkohlenstofflösung zu dem gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelösten 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenon zusetzt. Der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt. Hierbei resultiren Blättchen, die bei 165° schmelzen.

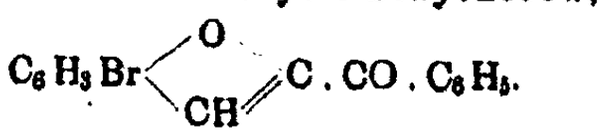
Dasselbe Bromproduct entsteht auch, wenn man, wie am Anfang dieser Mittheilung angegeben, Brom auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten rohen Aethyläther des 2-Oxybenzalacetophenons einwirken lässt. Bei dieser Reaction haben wir das 5-Brom-2-Aethoxybenzalacetophenondibromid zuerst erhalten, weswegen gerade dieses Präparat vollständig analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}Br_3O_2$.

Procente: C 41.61, H 3.41, Br 48.80.

Gef. » » 41.95, » 3.34, » 48.55.

2-Brom-α-Cumaryl-Phenylketon,



Da nach Kostanecki und Tambor[1]) das Acetyl-o-Oxybenzalacetophenondibromid sehr leicht unter dem Einfluss von alkoholischem Kali in das α-Cumaryl-Phenylketon übergeht, so haben wir die analoge Reaction auch mit dem 5-Bromacetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid ausgeführt.

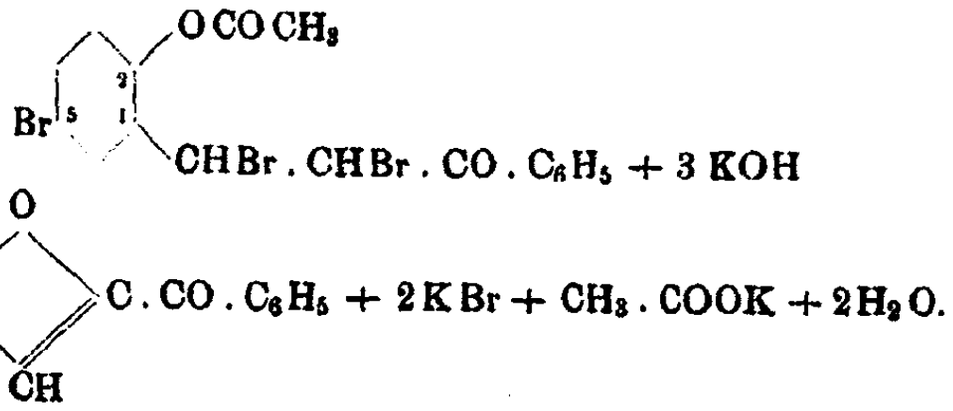
Dasselbe wurde in warmem Alkohol suspendirt, dem Gemisch starke Kalilauge (3 : 5) hinzugesetzt und so lange umgeschüttelt, bis Alles mit rothgelber Farbe in Lösung ging. Auf Zusatz von Wasser fiel ein in Alkali unlöslicher Körper aus, der abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Wir erhielten so voluminöse, rosettenförmig gruppirte Nädelchen von sehr schwach gelber Farbe, die bei 136—138° schmolzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9BrO_2$.

Procente:	C 59.80,	H 2.99,	Br 26.57.
Gef. »	» 59.52,	» 3.01,	» 26.34.

Die Ringschliessung erfolgt also auch hier mit derselben Leichtigkeit wie bei dem nicht bromirten Product nach der Gleichung:



Ferner begegneten wir dem 2-Brom-α-Cumarylphenylketon, als wir Brom auf das 2-Oxybenzalacetophenon einwirken liessen. Hierbei resultirt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels (Chloroform) zunächst eine schmierige Masse, die aber beim Behandeln mit Alkalien in das obige 2-Brom-α-Cumarylphenylketon übergeht.

Diese Bildungsweise zeigt an, dass durch Einwirkung von Brom auf das 2-Oxybenzalacetophenon, das 5-Brom-2-Oxybenzalacetophenon entstanden ist, das sich nur in reinem Zustande nicht isoliren liess. Das 2-Oxybenzalacetophenon selbst verhält sich somit beim Bromiren ganz ebenso wie sein Aethyläther. Von beiden Verbindungen wird das Brom nicht allein addirt, sondern es substituirt gleichzeitig das

[1]) cfr. die vorstehende Mittheilung.

in *p*-Stellung zum Hydroxyl (resp. zu der Aethoxylgruppe) befindliche Wasserstoffatom. Ist hingegen das Hydroxyl acetylirt, so wird die leichte Substitutionsfähigkeit dieses Wasserstoffatoms aufgehoben. Das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon addirt nur Brom; eine gleichzeitig verlaufende Substitution findet bei dieser Verbindung [1]) nicht statt.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

46. Ludwig Knorr: Ueber das Pyrazolon.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

In der Literatur finden sich über das Pyrazolon widersprechende Angaben.

R. von Rothenburg, der die Entdeckung des Pyrazolons für sich in Anspruch nimmt, hat durch eine Reihe von zwölf »*skizzenhaften*« Abhandlungen [2]) in den Berliner Berichten und eine »*ausführliche*« Abhandlung [3]) im Journ. f. prakt. Chem. über die Darstellung des Pyrazolons und einiger seiner Derivate Mittheilung gemacht.

Er beschreibt fünf Bildungsweisen des Pyrazolons, von denen er zwei, die Kalksalzdestillation der Pyrazolon-3-carbonsäure und die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf von Pechmann's *β*-Aldoximessigsäure speciell als Darstellungsmethoden hervorhebt. Die letzte Methode soll bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien das Pyrazolon in quantitativer Ausbeute liefern [4]).

Nach von Rothenburg ist das Pyrazolon eine bei 156—157° siedende, leicht bewegliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, am Licht sich gelbfärbende Flüssigkeit von charakteristischem, sehr intensivem Geruch »*nach Mäusen*«.

Im Widerspruch zu diesen Angaben v. Rothenburg's steht eine Mittheilung von S. Ruhemann [5]).

Er erhielt durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicarboxyglutaconsäureester eine Verbindung, die er als Pyrazolon-4-carbonsäureäthylester auffasst; aus dieser stellte er durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung das Pyrazolon selbst dar, welches aber ganz andere Eigenschaften zeigt als das Pyrazolon v. Rothenburg's.

---

[1]) Vergl. die vorstehende Mittheilung von Bablich und Kostanecki.

[2]) Diese Berichte **25**, 3441; **26**, 415, 868, 1719, 1722, 2053, 2972; **27**, 471, 782, 783, 790, 1098.

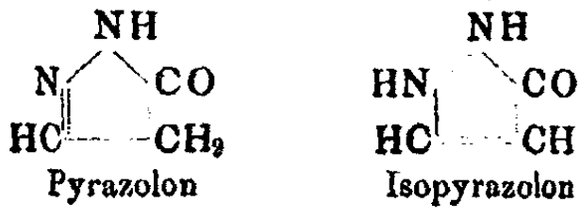
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **51**, 43.

[4]) Diese Berichte **27**, 1099.

[5]) Diese Berichte **27**, 1662.

Nach Ruhemann ist das Pyrazolon eine feste Substanz vom Schmp. 165°, welche in Alkohol und Wasser leicht, in Aether aber schwer löslich ist und beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung sublimirt.

Mit Rücksicht auf v. Rothenburg's Publicationen hielt Ruhemann die Verbindung für isomer mit dem Pyrazolon vom Sdp. 156° und bezeichnete sie dementsprechend als Isopyrazolon.



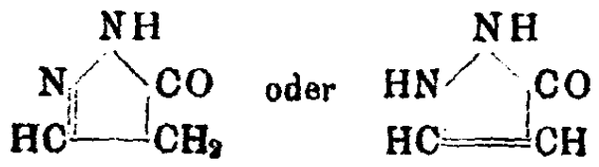
Pyrazolon Isopyrazolon

Diese Auffassung Ruhemann's wies v. Rothenburg [1]) in seiner Schrift »*Pyrazolon und Isopyrazolon*« mit Entschiedenheit zurück.

Er hält wohl mit Recht die Existenz isomerer Pyrazolone für theoretisch unmöglich und zieht daraus die Schlussfolgerung:

»*Es (das Pyrazolon Ruhemann's) muss ein Polymeres des Pyrazolons sein, worauf auch der hohe Schmelzpunkt (165°) hindeutet, denn das Pyrazolon selbst siedet bereits bei 156°*«.

Ruhemann stellte dem gegenüber mit R. S. Morell [2]) für seinen Pyrazolon-4-carbonsäureester die einfache Molekulargrösse $C_6H_8N_2O_3$ fest und folgert daraus auch für sein bei 165° schmelzendes Pyrazolon die einfache Formel:



Endlich stellte Ruhemann in jüngster Zeit mit K. S. P. Orton [3]) den Pyrazolon-4-carbonsäureester durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Claisen's Aethoxymethylenmalonsäureester dar.

Von Rothenburg's oben citirte Vermuthung ist durch diese Arbeit endgiltig widerlegt.

Das zur Zeit vorliegende experimentelle Material scheint somit in der That für die Existenz zweier isomerer Pyrazolone zu sprechen und R. Anschütz hat dementsprechend bereits beide Substanzen als Pyrazolon und Isopyrazolon in die siebente Auflage der »Organischen Chemie V. v. Richter's« aufgenommen.

Die Annahme von der Existenz isomerer Pyrazolone steht aber im Widerspruch zu den Erfahrungen [4]), die ich bei der Untersuchung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons gesammelt habe.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 227. [2]) Diese Berichte 28, 987.
[3]) Journ. Chem. Soc. 1895, 1, 1008 und diese Berichte 28, Ref. 1052.
[4]) Ann. d. Chem. 288, 137; Verhandl. d. Gesellsch. deutsch. Naturforscher und Aerzte, Sept. 1893, S. 114 und diese Berichte 28, 708.

Die Doppeltautomerie, die ich für dieses bestuntersuchte Pyrazolon festgestellt habe, macht es überaus wahrscheinlich, dass die beiden von Ruhemann in seiner ersten Mittheilung dem Pyrazolon und Isopyrazolon zugeschriebenen Formeln lediglich als »*desmotrope Formen*« anzusehen sind.

Weiter besitzt nur die Verbindung Ruhemann's Eigenschaften, wie man sie von dem Pyrazolon erwarten kann, dessen Homologes wir in dem 3-Methylpyrazolon von Curtius und Jay kennen. Dagegen kann eine Substanz, wie die von R. v. Rothenburg beschriebene, leicht bewegliche, bei 156—157° siedende Flüssigkeit unmöglich zu dem bei 219° schmelzenden 3-Methylpyrazolon im Verhältnisse der Homologie stehen.

Wenn man ferner bedenkt, dass das Pyrazolon zum Pyrazol in ähnlicher Beziehung steht wie Phenol zum Benzol oder wie Carbostyril zum Chinolin, so muss die Angabe v. Rothenburg's, nach der das Pyrazolon 30° niedriger sieden soll als das Pyrazol, ausserordentlich seltsam erscheinen und man wird ihr mit grösstem Misstrauen begegnen müssen.

Dieses Misstrauen wird noch verstärkt, wenn man bei sorgfältiger Lectüre der zahlreichen Abhandlungen v. Rothenburg's wahrnimmt, wie dürftig das experimentelle Material ist, das er zur Charakterisirung seines vermeintlichen Pyazolons beizubringen vermochte.

In der ersten[1]) seiner citirten Mittheilungen finden sich nur folgende kurze Angaben[2]) über das Pyrazolon:

»*Die Carbonsäure (Pyrazolon-3-carbonsäure) für sich erhitzt zersetzt sich unter Verkohlung und Schmierenbildung.*

Destillirt man das Calciumsalz oder die freie Säure mit überschüssigem Natronkalk, so destillirt ein farbloses, intensiv nach Mäusen riechendes Oel; man schüttelt mit Aether aus, trocknet mit reinem $CaCl_2$ und fractionirt. Bei 77° *(mit Vorbehalt, da bisher nur* 0.5 *g isolirt) siedet das Pyrazolon als leicht bewegliche, am Licht sich bald gelb färbende Flüssigkeit von intensivem Geruch.*

Analyse: Ber. für $C_3H_4N_2O$.

Procente: C 42.9, H 4.8 N 33.3.
Gef. » » 42.2, » 5.0 » 33.6.

Giebt ein gelbrothes Isonitrosoderivat und einen blutrothen Azokörper. Pyrazolon ist mit Wasser, Alkohol und Aether leicht mischbar. Saure Oxydationsmittel, z. B. Platinchlorid, erzeugen Rothfärbung. Calciumchlorid fällt aus neutralammoniakalischer Lösung ein weisses Calciumsalz, ebenso Silbernitratlösung einen weissen lichtempfindlichen Niederschlag. Es ist zugleich Base und Säure; letztere Eigenschaft ist bedeutend mehr ausgeprägt.«

Der Siedepunkt des Pyazolons wird später von dem Entdecker um 80° höher gefunden.

---

[1]) Diese Berichte **25**, 3441. [2]) Diese Berichte **25**, 3444.

Somit kann es nicht zweifelhaft sein, dass obige Analyse vollkommen werthlos ist. Es kann nur ein Zufall sein, dass die von R. v. Rothenburg gefundenen Werthe mit den für Pyrazolon berechneten eine annähernde Uebereinstimmung zeigen.

Das wird ja wohl auch Hr. v. Rothenburg zugeben, da er doch später, als es ihm gelang, etwas mehr als 0.5 g des fraglichen Oeles zu sammeln, den Siedepunkt zu 156—157° angiebt und durch die Erwähnung von höher siedenden Antheilen, die das Dipyrazolonketon (?) enthalten sollen, erkennen lässt, dass das bei der Kalksalzdestillation resultirende Oel nicht einheitlich ist, sondern ein complicirtes Gemenge darstellt, aus dem er das vermeintliche Pyrazolon durch fractionirte Destillation gewinnen musste.

Trotzdem also jene erste Pyrazolonanalyse vollkommen werthlos ist, hat der Entdecker des Pyrazolons es nicht für nöthig gehalten, späterhin eine andere glaubwürdigere zu veröffentlichen.

In seiner zusammenfassenden Abhandlung[1]), die er eine »*ausführliche*« nennt, die aber an genaueren experimentellen Angaben ebenso arm ist wie die »*kurzen skizzenhaften Abhandlungen*« in den Berliner Berichten, finden sich die alten werthlosen Analysenzahlen einfach wieder abgedruckt.

Solange aber die Zusammensetzung des bei 156—157° siedenden Oeles nicht einmal durch eine einwandfreie Analyse ermittelt ist, wird man auch den von R. v. Rothenburg ausgeführten Bestimmungen der Dampfdichte und des specifischen Gewichtes jener Flüssigkeit keinen Werth beimessen können.

Gegenüber den oben angeführten schwerwiegenden Bedenken erscheinen demnach v. Rothenburg's dürftige experimentelle Angaben als vollkommen ungenügend, um die Annahme zu rechtfertigen, dass seine bei 156—157° siedende Fraction des bei der Kalksalzdestillation gewonnenen Gemenges das gesuchte Pyrazolon darstelle[2]).

Um alle diese Zweifel zu lösen, bereitete ich das Pyrazolon durch Condensation von Hydrazinhydrat mit Formylessigester, also nach derselben Methode[3]), nach der ich vor 12 Jahren den ersten Pyrazol-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 43.

[2]) Hr. Dr. E. Labes hat auf meine Veranlassung die Angaben von R. v. Rothenburg über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cumalinsäure und auf β-Aldoximessigsäure, sowie über die Kalksalzdestillation der Pyrazolon-3-carbonsäure wiederholt nachgeprüft.

Es ist ihm in keinem Falle möglich gewesen, eine einheitliche Substanz mit den von R. v. Rothenburg angegebenen Eigenschaften zu isoliren.

[3]) v. Rothenburg hat selbstverständlich zunächst ebenfalls diesen Weg einzuschlagen versucht. Er schreibt in der ersten seiner Mittheilungen über das Pyrazolon (diese Berichte 25, 3441): »*Es war möglich, dass derselbe (der*

abkömmling, das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon darstellte, und nach der später Curtius und Jay das 3-Methyl-5-pyrazolon erhalten haben.

Das Resultat meiner Untersuchung ist kurz folgendes:

Das Pyrazolon aus Formylessigester zeigt in allen seinen Eigenschaften vollkommene Analogie mit dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und dem 3-Methyl-5-pyrazolon.

Es ist identisch mit der von Ruhemann gewonnenen Verbindung, dagegen total verschieden von der flüssigen Substanz v. Rothenburg's.

Der Vergleich der von mir erhaltenen Pyrazolonderivate mit den von R. v. Rothenburg dargestellten Verbindungen lässt mich vermuthen, dass er sehr unreine Lösungen des Pyrazolons in Händen hatte, aus denen er einige der leicht isolirbaren Pyrazolonderivate in meist sehr unreinem Zustande und in zur Reinigung ungenügender Menge auszufällen vermochte, während ihm die Isolirung der Muttersubstanz selbst in keinem Falle gelang.

Demnach ist nicht v. Rothenburg, sondern Ruhemann der Entdecker des Pyrazolons.

Experimenteller Theil:

Darstellung des Pyrazolons:

Zur Gewinnung des Pyrazolons aus Formylessigester benutzte ich nach zahlreichen Versuchen das folgende Verfahren:

In 200 Theile Normalnatronlauge werden 13 Theile gepulvertes Hydrazinsulfat[1]) und 20 Theile roher[2]) Natriumformylessigester, wie er nach der Vorschrift von W. Wislicenus[3]) erhalten wird, eingetragen. Die Reactionsmasse wird auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt,

---

Formylessigester) mit Hydrazinhydrat das freie Pyrazolon oder wahrscheinlicher Isopyrazolon liefern würde. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es tritt Condensation zu Trimesinsäureester ein, dessen Trihydrazid entsteht.«

[1]) Auch die Darstellung des 3-Methylpyrazolons von Curtius und Jay gelingt am bequemsten nach dem gleichen Verfahren, bei dem die Darstellung des Hydrazinhydrates aus dem Hydrazinsulfat vemieden wird.

In 100 ccm Doppeltnormal-Kalilauge werden 13 g fein pulverisirtes Hydrazinsulfat und 13 g Acetessigester eingetragen und die Lösung eingedampft. Dem gepulverten Rückstande entzieht man das 3-Methylpyrazolon durch kochenden Methylalkohol.

[2]) Das angewandte Präparat enthielt nach den Ergebnissen der Analyse 70 pCt. an reinem Natriumsalz.

[3]) Diese Berichte 20, 2931; man vergleiche auch v. Pechmann, diese Berichte 25, 1047.

dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction (auf Lacmus) versetzt und in einer Platinschale rasch eingedampft[1]).

Dem Verdampfungsrückstande wird durch Auskochen mit absolutem Alkohol das Pyrazolon neben Natriumsalzen entzogen. Zur Trennung des Pyrazolons von den Salzen nimmt man den nach dem Abtreiben des Alkohols hinterbleibenden Rückstand zweckmässig mit wenig heissem absoluten Alkohol auf und versetzt mit der ca. 10fachen Menge absoluten Aethers.

Es scheiden sich die Natriumsalze als voluminöser, flockiger, äusserst hygroskopischer Niederschlag[2]) ab. Das eingedampfte Filtrat hinterlässt das Pyrazolon in Form fast farbloser Krusten, die in der Regel aschenfrei sind. Andernfalls ist das soeben geschilderte Reinigungsverfahren nochmals zu wiederholen. Das Präparat wird schliesslich am besten durch Umkrystallisiren aus Toluol oder Xylol gereinigt.

Auch aus ganz concentrirter wässriger Lösung kann man bei starkem Abkühlen das Pyrazolon krystallisirt erhalten.

Das reine Pyrazolon ist geruchlos. Es zeigt keinen ganz scharfen Schmelzpunkt; bei ca. 160° fängt es an zu sintern und verflüssigt sich bei 163—164°.

Analyse: Ber. für $C_3H_4N_2O$.

Procente: C 42.85, H 4.76, N 33.33.

Gef. » » 42.98, » 4.75, » 33.23.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Wasser nach der Raoult-Beckmann'schen Gefriermethode führt zu der einfachen Formel $C_3H_4N_2O$.

Ber. für $C_3H_4N_2O$: M 84.

Gef. » 72.0, 81.7, 85.2.

Das Pyrazolon ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, dagegen schwer löslich in Aether. Es krystallisirt aus Toluol oder Xylol in sehr kleinen Nädelchen, aus wenig Wasser bei starker Abkühlung in charakteristischen Aggregaten winziger Nädelchen.

Es gleicht in seinem gesammten Verhalten dem 3-Methyl-5-pyrazolon und dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

---

[1]) Die Flüchtigkeit des Pyrazolons mit Wasserdämpfen ist nach einem besonders angestellten Versuche so unbeträchtlich, dass beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in der oben angegebenen Weise höchstens 10 pCt. der Verbindung verloren gehen.

[2]) Die abgeschiedenen Salze enthalten Pyrazolonnatrium in nicht unbeträchtlicher Menge. Die Anwesenheit dieses Salzes erklärt sich dadurch, dass, wie ich durch einen besonderen Versuch nachweisen konnte, beim Versetzen einer alkalischen Pyrazolonlösung mit Schwefelsäure bereits saure Reaction auf Lacmus eintritt, wenn ca. $^2/_3$ des Pyrazolons in Freiheit gesetzt sind. Man vergleiche das später beschriebene Verhalten des Pyrazolons gegen Indicatoren.

Es besitzt reducirende Eigenschaften. Z. B. scheidet es aus ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme Silber aus. Dagegen vermag es Fehling'sche Lösung bei kurzem Kochen nicht zu reduciren.

Durch Eisenchlorid werden Pyrazolonlösungen braunroth gefärbt.

Beim Erhitzen sublimirt das Pyrazolon unter starker Zersetzung [1]).

Mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig.

Dampft man eine 10procentige Lösung in einer Platinschale zur Trockne, so erhält man ca. 90 pCt. des Pyrazolons als festen Rückstand.

Die Verbindung besitzt gleichzeitig sauren und basischen Charakter. Ihre wässrige Lösung röthet Lacmus, färbt aber violettes Tropaeolinpapier gelb.

Trotz der sauren Reaction auf Lacmus lassen sich Pyrazolonlösungen durch Alkalien unter Anwendung von Lacmus als Indicator nicht titriren, da nach Zusatz von etwa $^3/_{10}$ der berechneten Menge Natronlauge bereits der Farbenumschlag in Blau eintritt. Ebenso wenig gelingt eine scharfe Titration mit Phenolphtaleïn als Indicator, da sich schon nach Zusatz von $^3/_4$ der berechneten Menge Natronlauge allmählich Rothfärbung einstellt.

Aehnliche Beobachtungen habe ich auch beim 3-Methylpyrazolon gemacht.

Dampft man eine Lösung des Pyrazolons in Salzsäure zur Trockne, so hinterbleibt ein öliges, sehr hygroskopisches *Hydrochlorat*, dessen Lösung weder mit Platinchlorid, noch mit Goldchlorid charakteristische Fällungen liefert. Beim Aufkochen der mit Goldchlorid versetzten Lösung tritt Goldabscheidung ein.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohre auf 100° erweist sich das Pyrazolon beständig, während die Substanz, welche v. Rothenburg als Pyrazolon anspricht, unter diesen Umständen zersetzt wird. v. Rothenburg äussert sich diesbezüglich [2]):

> »*Sonderbarer Weise ist es gegen conc. Salzsäure sehr unbeständig; bei 100° wird es völlig zu humusartigen Substanzen zersetzt, wobei abgespaltenes Hydrazin nicht nachweisbar ist.*«

Eine Auflösung des Pyrazolons in der äquivalenten Menge Natronlauge hinterlässt beim Eindampfen das *Natriumsalz* als festen, hygroskopischen Rückstand. (Auch das zum Vergleich dargestellte Natriumsalz des 3-Methylpyrazolons ist zerfliesslich.)

---

[1]) Es wird dadurch verständlich, dass die Pyrazolon-3-carbonsäure bei der Destillation für sich oder mit Natronkalk Zersetzung erleidet.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 44.

Die Lösungen beider Natriumsalze geben mit einer Reihe von Metallsalzlösungen, z. B. mit Silbernitrat, Chlorbaryum, Kobaltsulfat, Nickelsulfat, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid, Niederschläge.

Derivate des Pyrazolons:

4-Benzalpyrazolon.

Benzaldehyd und Pyrazolon reagiren beim Zusammenschmelzen im Sinne der Gleichung:

$$C_3H_4N_2O + C_6H_5.COH = H_2O + C_3H_2N_2O.CH.C_6H_5.$$

Ein Gemenge gleicher Moleküle von Pyrazolon und Benzaldehyd werden im Anilindampf erhitzt, bis keine Wasserabgabe mehr zu bemerken ist. Es resultirt nach dem Erkalten eine glasige Masse. Aus der concentrirten Lösung in absolutem Alkohol scheidet sich die Substanz als mikrokrystallinischer orangefarbener Niederschlag aus, der unscharf um 200° zu einer dicken, dunkelrothen Flüssigkeit zusammensintert.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O$.

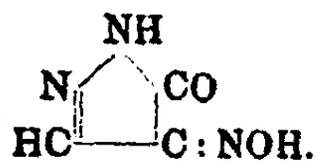
Procente: N 16.28.

Gef. » » 15.80.

v. Rothenburg[1]) schildert das von ihm gewonnene Benzalpyrazolon als »*halbfeste Masse*« von purpurrother Farbe. Er schreibt:

»*Geringe Menge und unangenehme physikalische Eigenschaften liessen die völlige Reinigung nicht zu, daher das mässig stimmende Analysenresultat. Die Synthese schliesst jedoch, wie das Verhalten, jede andere Möglichkeit aus.*«

4-Isonitrosopyrazolon,



Löst man das Pyrazolon in einem geringen Ueberschusse 20procentiger Schwefelsäure und fügt unter guter Kühlung 30proc. Natriumnitritlösung allmählich hinzu, bis ein Ueberschuss an salpetriger Säure durch Jodkaliumpapier erkennbar wird, so fällt das Nitrosopyrazolon als körniger gelber Niederschlag aus, der sich leicht durch Krystallisation aus kochendem Wasser reinigen lässt.

Arbeitet man nicht in concentrirten Lösungen, so scheidet sich das Nitrosoderivat wegen seiner Löslichkeit nicht direct aus; man kann es dann durch wiederholtes Extrahiren mit Aether der sauren Lösung entziehen.

Die Verbindung zeigt bei der Krystallisation aus Wasser ein höchst charakteristisches Verhalten. Aus nicht zu concentrirter Lösung kommen lange, haarfeine Nadeln, wenn Erschütterung vermieden

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 51, 46.

wird. Beim Schütteln verwandeln sich die Nadeln rasch in kleine, derbe Kryställchen.

Letztere schmelzen bei 180—181° unter Zersetzung und besitzen lufttrocken die Zusammensetzung $C_3H_3N_3O_2 + {}^1/_2$ aq.

Analyse: Ber. für $C_3H_3N_3O_2 + {}^1/_2$ aq.
Procente: H_2O 7.38, C 29.51, H 3.28, N 34.43.
Gef. » » 7.77, » 29.91, » 3.52, » 34.25.

Analyse der getrockneten Substanz: Ber. für $C_3H_3N_3O_2$.
Procente: C 31.86, H 2.65, N 37.17.
Gef. » » 31.72, » 2.90, » 37.36.

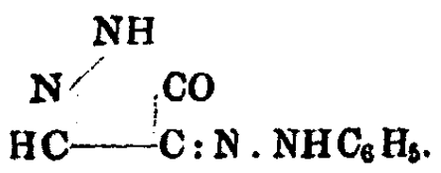
Das *Silbersalz des 4-Isonitrosopyrazolons* scheidet sich quantitativ in tiefrothen, verfilzten Nadeln ab, wenn man eine Lösung des Nitrosopyrazolons in heisser verdünnter (etwa 4procentiger) Essigsäure mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Das Salz verpufft beim Erhitzen auf 241°.

Deshalb wurde das Silber nicht durch Erhitzen im Tiegel, sondern durch Fällung mit Salzsäure aus der essigsauren Lösung des Salzes bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_3H_2AgN_3O_2$.
Procente: Ag 49.04.
Gef. » » 48.99.

v. Rothenburg beschreibt[1]) das Nitrosopyrazolon als rostbraune Nadeln vom Schmp. 87°.

Meines Erachtens nach hat er trotzdem die gleiche Verbindung wie ich, nur in sehr unreiner Form, in Händen gehabt.

Phenylhydrazon des 4-Ketopyrazolons, 

Zu einer Lösung von 1 Mol. Pyrazolon in überschüssiger Kalilauge (etwa 4 Mol. KOH) giebt man die Lösung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid unter Eiskühlung. Auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich das Phenylhydrazon des 4-Ketopyrazolons nahezu quantitativ als Niederschlag aus. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Substanz in orangefarbenen flimmernden Blättchen, welche bei 196° schmelzen.

(v. Rothenburg[2]) fand für sein Azobenzolpyrazolon den Schmelzpunkt 185°.)

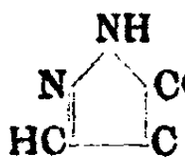
Analyse: Ber. für $C_9H_8N_4O$.
Procente: C 57.45, H 4.26, N 29,79.
Gef. » » 57.63, » 4.38, » 29.73.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 51, 46; vergl. auch Ber. 26, 2054 »rothgelbe Nadeln vom Schmp. 87°«.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 51, 47.

Das *p-Tolylhydrazon des 4-Ketopyrazolons*,



wurde in analoger Weise mit fast quantitativer Ausbeute gewonnen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Substanz in orangefarbenen, flimmernden Blättchen, welche bei 223° unter Zersetzung nach vorhergehendem Sintern schmelzen.

(Nach v. Rothenburg[1]) stellt das von ihm gewonnene *p*-Azotoluolpyrazolon prächtig flimmernde purpurrothe Krystallblättchen vom Schmp. 219° dar.)

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_4O$.

Procente: C 59.40, H 4.95, N 27.72.

Gef. » » 59.02, » 5.04, » 27.64.

Ich kann nicht daran zweifeln, dass die beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen mit den entsprechenden von Rothenburg's trotz der geringen Schmelzpunktsdifferenzen identisch sind, dass er also Pyrazolonlösungen in Händen hatte, aus denen er diese so leicht isolirbaren Derivate ausfällen konnte. Grössere Schwierigkeiten dürfte ihm die Darstellung des Nitrosopyrazolons und Benzalpyrazolons dargeboten haben, da er diese Verbindungen nur in sehr unreiner Form gewinnen konnte.

Die Isolirung des Pyrazolons in fester Form ist Hrn. von Rothenburg nicht gelungen.

Vergleich des Pyrazolons aus Formylessigester mit dem Pyrazolon Ruhemann's.

Ruhemann hat Derivate seines bei 165° schmelzenden Pyrazolons nicht beschrieben. Er charakterisirt das Verhalten seiner Substanz nur durch folgende kurze Angabe[2]):

»*Das Isopyrazolon sublimirt unter theilweiser Zersetzung, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether, wird besonders leicht von Alkohol aufgenommen und giebt mit Eisenchlorid die charakteristische Farbreaction. Es hat saure Eigenschaften, und seine schwach ammoniakalische Lösung liefert auf Zusatz von Silbernitrat ein weisses Silbersalz.*«

Ich hielt es deshalb für nothwendig, das Pyrazolon nach Ruhemann's Angaben zum Vergleich darzustellen, um es sicher mit dem meinigen durch Darstellung charakteristischer Derivate identificiren zu können.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 51, 47. [2]) Diese Berichte, 27, 1662.

Zur Gewinnung des Pyrazolon-4-carbonsäureesters benutzte ich die kürzlich von Ruhemann und Orton[1]) angewandte Methode der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Aethoxymethylenmalonsäureester.

22 g Aethoxymethylenmalonsäureester wurden unter Kühlung zu 5 g Hydrazinhydrat gegeben. Durch Erhitzen der Reactionsmasse im Wasserbade konnte nahezu die von der Theorie verlangte Menge Alkohol abgetrieben werden und es hinterblieb der Pyrazolon-4-carbonsäureester als lockerer Krystallkuchen, der mit Aether ausgewaschen, dann aus Wasser und schliesslich aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der Ester besitzt die von Ruhemann angegebenen Eigenschaften, er reagirt sauer auf Lacmus, reducirt ammoniakalische Silberlösung und zeigt eine charakteristische Eisenchloridreaction.

Die Verseifung des Esters wurde in der von Ruhemann angegebenen Weise ausgeführt.

Die Pyrazolon-4-carbonsäure verliert schon im trockenen Zustande allmählich Kohlensäure; der tägliche Gewichtsverlust einer Quantität von 0.5 g betrug ca. 3—5 mg. Rasch erfolgt die Kohlensäureabgabe in der Wärme. Die Säure zeigt deshalb wenigstens bei langsamem Erhitzen den unscharfen Schmelzpunkt des Pyrazolons.

Die Umwandlung der Säure in das Pyrazolon geschieht am besten nach Ruhemann's Angabe durch Kochen mit wenig Wasser bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Die so erhaltene concentrirte Pyrazolonlösung schied, mit Eis gekühlt, das Pyrazolon in den oben beschriebenen charakteristischen Aggregaten winziger Nädelchen ab.

Das derart gewonnene Präparat schmilzt gleichzeitig mit dem Pyrazolon aus Formylessigester bei 163—164° unter vorhergehendem Sintern und reducirt wie dieses ammoniakalische Silberlösung. Beide Präparate zeigen die gleiche Farbreaction mit Eisenchlorid.

Zur weiteren Identificirung wurde Ruhemann's Pyrazolon in das Nitrosopyrazolon vom Zersetzungspunkte 180° und in das *p*-Tolylhydrazon des 4-Ketopyrazolons (Zersetzungspunkt 223°) übergeführt. Beide Verbindungen gleichen vollkommen den von mir oben beschriebenen.

Analyse des *p*-Tolylhydrazinketopyrazolons: Ber. für $C_{10}H_{10}N_4O$.

Procente: N 27.72.

Gef. » » 27.98.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. P. Rabe spreche ich für seine ausgezeichnete Hülfe meinen besten Dank aus.

[1]) Journ. Chem. Soc. 1895, 1, 1008 und diese Berichte 28, Ref. 1052.

47. O. Bleier: Ueber gasanalytische Apparate.

(Eingegangen am 13. Januar.)

I. Automatische Abmessung von Gasen in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande; Modification von Orsat's Apparat.

II. Apparat für die Gastitrirung.

I.

Der Einfluss der Tension des Wasserdampfes auf das Volumen der Gase bei sonst gleichem Druck ist bekanntlich so bedeutend, dass er auch bei technischen Gasanalysen nicht vernachlässigt werden darf. Um alle daraus entstehenden Fehler zu vermeiden, ist es nothwendig, dass das zu untersuchende Gas während der ganzen Analyse mit Wasserdämpfen gesättigt ist. Dies lässt sich selbst bei leicht löslichen Gasen erreichen, wenn beim Einströmen des zu untersuchenden Gases in das mit Wasser gefüllte Messgefäss das Wasser aus letzterem durch eine enge Ausflussöffnung nur so langsam ausfliessen kann, dass die Wassertropfen, die sonst an den Glaswänden hängen bleiben, von dem langsam sinkenden Wasserniveau mitgenommen werden, während die geringe Menge des noch an den Wänden adhärirenden Wassers zwar hinreicht, um den Raum mit gesättigten Wasserdämpfen zu erfüllen, andererseits aber selbst von einem leichtlöslichen Gase beim Durchströmen in wenigen Secunden gesättigt wird. Ueber die Anwendung dieses Princips der Gasabmessung auf Gasbüretten habe ich bereits berichtet [1]).

Dasselbe sollte aber wegen der Vortheile, die es bietet (Zeitersparnis, grössere Genauigkeit und erweiterte Anwendbarkeit der Apparate), bei allen Apparaten, welche zur volumetrischen Analyse leicht- und schwerlöslicher Gase dienen, zur Verwendung kommen, z. B. bei J. Coquillon's Carburometer und Grisoumeter, Bunte-Seger's Gasbürette, und bei den Apparaten von Scheibler, Max Liebig, Lindemann etc. Auf die Durchführung des oben erwähnten Princips bei den genannten Apparaten, welche eigentlich schon aus dem oben Gesagten klar ist, werde ich noch zurückkommen. Hier soll nur die Anwendung desselben auf Orsat's Apparat beschrieben werden, an welchem ich noch eine andere wichtige Veränderung angebracht habe, die es ermöglicht, in demselben ebenso genaue Resultate zu erzielen wie in Gasbüretten mit Wassermantel.

Modification von Orsat's Apparat.

Beschreibung: Dieser Modification von Orsat's Apparat ist äusserlich die Construction von Rob. Muenke [2]) zu Grunde gelegt. Hier

---

[1]) Diese Berichte 28, 2423.

[2]) Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, S. 89; Dingler, Polyt. J. 225, 557.

sollen nur die Abweichungen von derselben beschrieben werden: An dem unteren Ende der Messröhre *A* befindet sich ein Dreiweghahn *h*, welcher die Verbindung mit dem Schlauch *d*, oder dem horizontal nach vorne abzweigenden Glasrohr *b* herstellt. Das letztere ist für das aus der Messröhre ausfliessende Wasser bestimmt und ist mit einer feinen Oeffnung versehen, durch welche das in der Messröhre befindliche Wasser in 2—3 Minuten auslaufen kann. An dem oberen Ende der Messröhre befindet sich ein Zweiweghahn *h'*, welcher dieselbe mit der Glasröhre *r* oder mit der horizontal nach rückwärts abzweigenden Capillarröhre *e* verbindet, durch welche das Gas aus dem Gasometer einströmt. Die Messröhre fasst zwischen den beiden Glashähnen genau 100 ccm. — Die horizontale Glasröhre *r* besitzt an den Stellen, wo die Capillaren nach C_I und C_{II} abzweigen, je einen Dreiweghahn, *h''* und *h'''*. C_{III} braucht nicht durch einen besonderen Hahn abgesperrt zu werden. Alles übrige ist identisch mit dem Apparate von Orsat-Muenke.

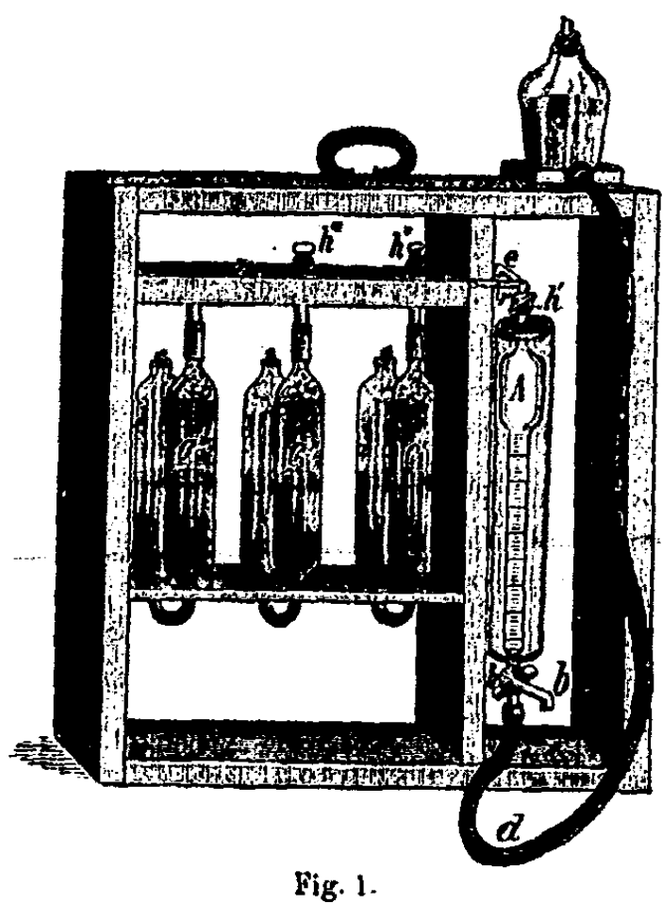


Fig. 1.

Handhabung: Nachdem die Messröhre mit Wasser gefüllt ist, lässt man das zu untersuchende Gas bei *e* eintreten, während das Sperrwasser bei *b* ausfliesst. Nun wird zuerst der Hahn *h'* geschlossen, und dann durch den Hahn *h* die Verbindung der Messröhre mit dem Schlauch hergestellt. Die Absorption kann nun ohne eine weitere Ablesung sofort beginnen, indem man den Hähnen *h'* und *h''* die entsprechende Stellung giebt und das Gas nach *C'* überführt. Der weitere Gang der Analyse erfolgt in der bekannten Weise.

Die Vortheile der vorliegenden Modification sind dreifach:

1. Durch die automatische Abmessung wird Zeit erspart und die Genauigkeit erhöht, da eine Ablesung unnöthig ist und die Löslichkeit des zu untersuchenden Gases im Sperrwasser keinen Fehler hervorrufen kann.

2. Die Anwendung des Apparats ist auch für leichtlösliche Gase möglich. Die Lösung dieses Problems ist bereits mehrfach

versucht worden; so empfiehlt Ferd. Fischer[1]) die Verwendung von Petroleum als Sperrflüssigkeit für die Bestimmung der Gesammtsäure ($SO_2 + SO_3$) in Röstgasen, aber nur mit halbem Erfolg, denn abgesehen von den Fehlern durch die Tension und die Zähflüssigkeit des Petroleums ist auch die Löslichkeit der Gase in Petroleum nicht so gering als man anzunehmen pflegt, wie St. Gniewosz und H. Walfiscz[2]) nachgewiesen haben.

3. Im vorliegenden Apparat können ebenso genaue Resultate erzielt werden wie in Gasbüretten, weil durch die Verlegung der Eintrittstelle für das zu untersuchende Gas an die Messröhre selbst ein Fehler behoben wird, der allen bisherigen Modificationen von Orsat's Apparat anhaftet, bei denen das Gas am anderen Ende der Zuleitungsröhre *r* eintritt. Die zur Vermeidung desselben vielfach gebräuchliche Evacuirung der Zuleitungsröhre vor dem Einfüllen des Gases ist durchaus unzweckmässig, weil auch in diesem Falle der in der Zuleitungsröhre *r* zurückbleibende Theil des zu untersuchenden Gases zu einer Fehlerquelle wird, die bei der Kohlenoxydbestimmung am meisten, bei der Kohlensäurebestimmung am wenigsten wirksam ist. Bei vorliegendem Apparat hingegen befinden sich zu Beginn des Versuchs in der Zuleitungsröhre *r* nur die Restgase der vorhergehenden Analyse (Stickstoff, Argon, Kohlenwasserstoffe), welche keinen Fehler verursachen können, weil ihr Volumen durch das Ueberführen in die Absorptionsgefässe nicht geändert wird. Die Dreiweghähne *h''* und *h'''* andererseits verhindern, dass ein Theil des zu untersuchenden Gases bei mehrmaligem Ueberführen in die Absorptionsgefässe in das Glasrohr *r* weiter hineindiffundirt und sich so der Absorption entzieht.

II.

Die gebräuchlichen Apparate für die Gastitrirung gestatten nur die Bestimmung einzelner Gasbestandtheile, aber nicht vollständige Gasanalysen.

Im Folgenden soll nun ein Apparat beschrieben werden, in welchem die Gastitrirung mit den volumetrischen Bestimmungen (durch Absorption und Verbrennung) zu vollständigen Analysen verbunden werden kann. Derselbe kann auch für Absorptionsanalysen verwendet werden, welche etwas genauer sind als die in Gasbüretten ausgeführten. — Auch bei einfachen Gastitrirungen liefert der vorliegende Apparat etwas genauere Resultate als W. Hesse's Apparat[3]); denn bei letzterem ist schon die Gasabmessung nicht so genau, da man beim Einsetzen des Kautschukstopfens bis zu der vorgeschriebenen Marke einen kleinen Fehler begeht und auch die hineinragenden Glas-

[1]) Ferd. Fischer, Dingler's Polyt. Journ. 258, 28.
[2]) St. Gniewosz und H. Walfiscz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, 70.
[3]) Cl. Winkler, Anleitung zur Unters. d. Industriegase, S. 375.

bestandtheile nicht berücksichtigt sind. Ferner ist die Verwendung eines Kautschukstopfens in der Gasanalyse überhaupt zu vermeiden, weil derselbe Gase sowohl absorbirt als auch diffundiren lässt. Ausserdem werden die Bohrungen des Stopfens während der Analyse einigemal geöffnet, was trotz der Vorschrift, dass die Operationen »behende« auszuführen sind, Anlass zu Fehlern geben kann. Schliesslich ist das Erwärmen des Kolbens durch Anfassen mit den Händen kaum zu vermeiden. Diese Mängel von W. Hesse's Apparat sind im vorliegenden Apparat vermieden. Die Genauigkeit der Resultate in demselben sind praktisch nur durch die Einstellung der Titrirflüssigkeiten und die Ablesefehler beschränkt.

Beschreibung des Apparates: Derselbe (Fig. 2) besteht aus einer Glaskugel *A*, an welche oben ein Zweiweghahn *m*, der zu dem Becheraufsatze *O* oder der Capillarröhre *p* führt, unten der Dreiweghahn *n* angeschmolzen ist. Dieser ist mit Blechstreifen an 2 Stellen in einem eisernen Gestell befestigt. Der Inhalt der Glaskugel *A* beträgt 500—600 ccm; der genaue Inhalt zwischen den beiden Glashähnen ist auf dem Glase aufgeschrieben. Als Niveau- und Messgefäss dient die in einem Holz- oder Eisenfuss stehende Röhre *B*, welche 100 ccm fasst und in $^1/_5$ ccm getheilt ist. Dieselbe ist durch einen 75 cm langen Schlauch mit dem Dreiweghahn *n* verbunden. Zum Absaugen der Flüssigkeit aus *A* durch die Auslaufspitze des Dreiweghahnes *n* dient der zuvor evacuirte Erlenmeyerkolben *C*.

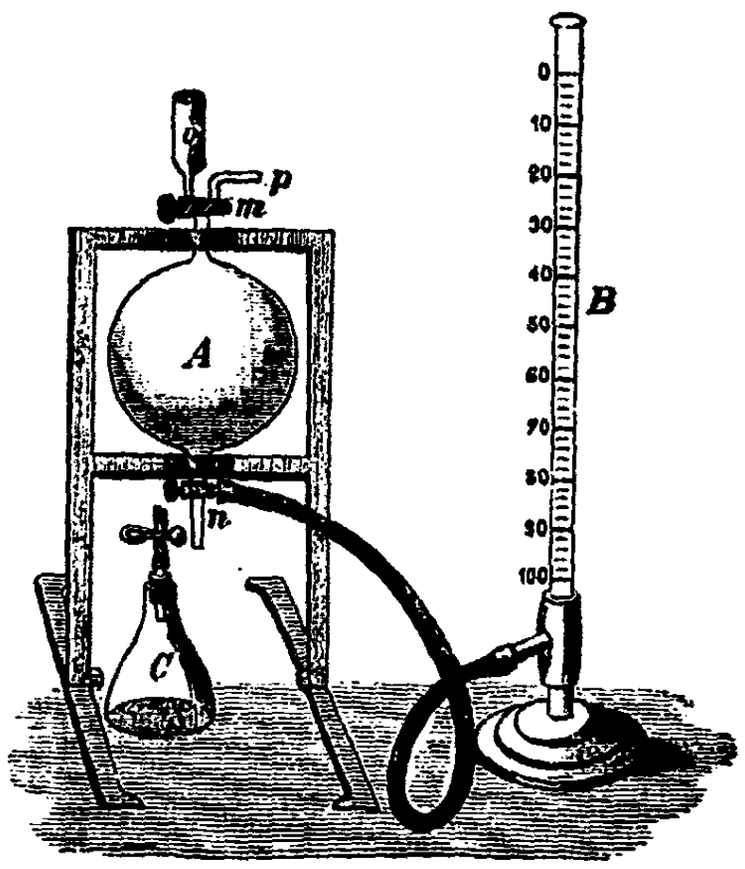


Fig. 2.

Handhabung bei Titriranalysen: Zunächst trocknet man *A*, z. B. durch Ausspülen mit Alkohol und Aether, und lässt das zu untersuchende Gas, je nachdem es leichter oder schwerer als Luft ist, bei *p*, respective bei *n* eintreten. Nachdem $3^1/_2$—4 L. durchgeströmt sind, kann man annehmen, dass die Luft aus *A* verdrängt ist. Man schliesst nun zunächst den Hahn, bei dem das Gas ausströmt, dann den anderen, und lässt das Gas einige Zeit unter Ueberdruck

stehen. Inzwischen liest man den Barometerstand und die Temperatur in der Nähe des Apparates ab. Nach ungefähr 5 Minuten hat das Gas die Zimmertemperatur angenommen (wenn es dieselbe nicht schon vorher hatte). Man öffnet nun den einen Glashahn und lässt den Ueberschuss des eingegangenen Gases entweichen, so dass man nun das zu untersuchende Gas bei den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen genau abgemessen hat. Das abgemessene Volumen, (d. h. der Inhalt der Glaskugel) muss dann auf 0^0 und 760 mm reducirt werden, wenn die Titerflüssigkeiten auch auf das reducirte Volumen eingestellt sind.

Nun schreitet man zur Absorption des zu titrirenden Gasbestandtheils. Absorptionsflüssigkeiten, deren Menge nicht bestimmt zu werden braucht, weil die Titerflüssigkeit direct auf das gelöste Gas einwirkt (z. B. Wasser für Salzsäure und Ammoniak, $NaHCO_3$ für Schwefligsäure), lässt man einfach aus dem Becheraufsatze einfliessen. Solche Absorptionsmittel, hingegen, welche in gemessenem Ueberschusse angewendet werden (z. B. Barytwasser für Kohlensäure, Kalilauge für andere Säureanhydride), müssen in *B* eingefüllt werden, wobei man zunächst eine kleine Menge durch die Auslaufspitze ausfliessen lässt, um alle Luftblasen aus dem Schlauche zu verdrängen. Dann lässt man eine gemessene Menge nach *A* eintreten. Wenn die Absorption vollendet ist, wird das Absorptionsmittel durch die Auslaufspitze in den evacuirten Kolben *C* eingesaugt, mit Wasser, welches aus dem Becheraufsatze einfliesst, nachgewaschen und dann nach den bekannten Methoden in *C* titrirt.

Man kann nun die Analyse entweder in dem Apparate selbst volumetrisch fortsetzen, oder die Restgase wie aus einem Gasometer in Orsat's Apparat oder in eine Gasbürette überführen und daselbst durch Absorption oder Verbrennung analysiren. Im zweiten Falle muss man die erhaltenen Resultate mit einer Zahl $z = \frac{100 - p}{100}$ multipliciren, wobei p die Menge der im ersten Apparate absorbirten Gasbestandtheile ausgedrückt in Volumprocenten bedeutet. Man erhält dann das Resultat in Volumprocenten der ursprünglichen Gasmischung.

Wenn man auf die volumetrische Fortsetzung der Analyse verzichtet, so ist das Absaugen unnöthig, und man kann die Titration in *A* vollenden, indem man die zweite Titerflüssigkeit in derselben Weise eintreten lässt wie die erste und den durch dieselbe entstehenden Ueberdruck durch zeitweiliges Oeffnen des Zweiweghahnes entfernt.

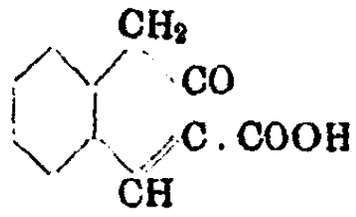
Handhabung des Apparates bei Absorptionsanalysen: Da der vorliegende Apparat nach dem Princip construirt ist, welches nach den Darlegungen im I. Theile auf alle Apparate, welche zur volumetrischen Gasanalyse dienen, angewendet werden sollte, so erfolgt

die Gasabmessung in der dort beschriebenen Weise durch Verdrängung des Sperrwassers. Die Absorptionsflüssigkeit befindet sich in der Niveauröhre *B*, in welcher auch alle Messungen ausgeführt werden, indem die Volumverminderung des Gases in *A* gleich ist der Volumverminderung der Flüssigkeit in *B*. Wenn eine Absorption vollendet ist, wird das Absorptionsmittel abgesaugt und ausgewaschen, und die zweite Absorption kann beginnen. Da die Ablesungen in *B* bis auf 0.02 pCt. des abgemessenen Gasvolumens genau sind, so sind die Resultate auch etwas genauer, als die in Gasbüretten erhaltenen. Wenn die Temperatur des Arbeitslocales nahezu constant ist und das Absorptionsmittel mit den nicht absorbirbaren Gasbestandtheilen gesättigt ist, so lässt sich eine Genauigkeit bis auf 0.1 pCt. erreichen.

48. M. Schöpff:
Zur Constitutionsfrage der 2.3-Oxynaphtoësäure.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Nachdem die Constitution der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 216° durch die verschiedensten Versuche als einer 2.3-Oxynaphtoësäure festgestellt ist, kommt Möhlau[1]) nunmehr auf Grund verschiedener Erwägungen zu der Ansicht, dass die genannte Säure nicht als Oxysäure, sondern als Dihydro-2-keto-3-naphtoësäure aufzufassen und ihr also die Formel



zu ertheilen sei. Dass die 2.3-Oxynaphtoësäure in der That im Sinne dieser tautomeren Formel zu reagiren vermag, haben nun Versuche gezeigt, die Hr. Wilcke auf meine Veranlassung bereits vor einem Jahre ausgeführt und in seiner Dissertation[2]) beschrieben hat. Zur Erklärung der Ergebnisse dieser Versuche wurde daselbst bereits die von Möhlau angenommene Formel herangezogen. Da es mir wünschenswerth erschien, die Versuche noch weiter auszudehnen und die erhaltenen Resultate eingehender zu begründen, habe ich bisher von einer Veröffentlichung Abstand genommen; im Hinblick auf die Veröffentlichung Möhlau's theile ich nunmehr die bisher erhaltenen Resultate mit, zumal da ich vorläufig durch Arbeiten in anderer Richtung verhindert bin, weitere Versuche auszuführen.

[1]) Diese Berichte 28, 3100.

[2]) Inaug.-Dissert. Rostock 1895, S. 27—36.

Gelegentlich der Einwirkung verschiedener, eine Amidogruppe enthaltenden Verbindungen auf die 2.3-Oxynaphtoësäure wurde auch das Verhalten des Phenylhydrazins zu dieser Säure untersucht in der Hoffnung, dass es ähnlich wie Anilin wirken und demgemäss zu einer der Anilidonaphtoësäure entsprechenden Phenylhydrazidonaphtoësäure

$$C_6H_5 . NH . NH . C_{10}H_6 . COOH$$

führen würde, die durch Condensation zu ringförmigen 2.3-Naphtalinderivaten hätte führen können. Die Reaction verlief indessen nicht in dem angedeuteten Sinne, sondern es entstand unter Ammoniakentwicklung und Wasserabspaltung eine bei 325° schmelzende und in feinen, gelbgrünen Nadeln krystallisirende Säure, die nach dem Ergebnis der Analysen nur ein Stickstoffatom enthielt und am besten auf die Formel $C_{17}H_{11}NO_2$ stimmende Werthe lieferte. Die Analysen des Aethylesters dieser Säure, des Baryum- und Magnesiumsalzes bestätigten die ermittelte Zusammensetzung und eine Molekulargewichtsbestimmung ergab die Richtigkeit der angenommenen Molekulargrösse. Es hatte also zwischen der Oxynaphtoësäure und dem Phenylhydrazin eine folgender Gleichung entsprechende Umsetzung stattgefunden:

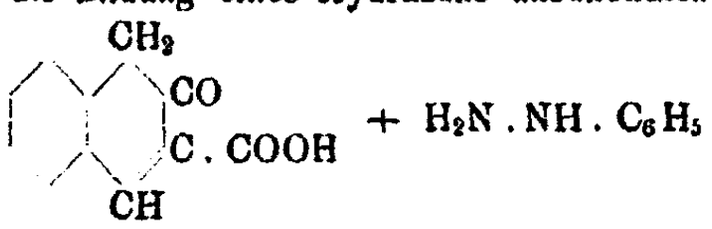
$$C_{11}H_8O_3 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{11}NO_2 + NH_3 + H_2O.$$

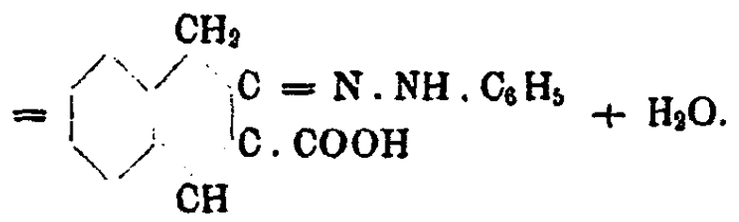
Oxynaphtoës. Phenylhydrazin

Zur Aufklärung der Constitution dieser Säure wurde zunächst zu ermitteln versucht, in welcher Form der Stickstoff darin enthalten war. Eine Nitrosoverbindung bildete die neue Säure nicht, aber Essiganhydrid wirkte darauf in Gegenwart von Natriumacetat ein. Die Zusammensetzung der dadurch erhaltenen Verbindung deutete zwar nicht auf das Vorliegen einer einfachen Acetylverbindung hin — neben der Acetylirung scheint noch eine Wasserabspaltung stattgefunden zu haben, an der die Carboxylgruppe sich betheiligt haben musste, da die entstandene Verbindung in Alkali unlöslich war — aber die Einwirkung des Essiganhydrids überhaupt machte das Vorhandensein einer Imidgruppe wahrscheinlich. Nachdem durch weitere Versuche festgestellt war, dass auch die der Säure zu Grunde liegende Verbindung eine Imidgruppe enthielt, wurde mit Berücksichtigung dieses Umstandes eine Constitutionsformel für die Säure zu construiren versucht. Der nach Subtraction von Imid und Carboxyl verbleibende Rest $C_{16}H_9$ war auf einen Naphtalin- und einen Benzolkern zu vertheilen. Ohne Annahme einer directen Bindung zwischen beiden war dies nicht möglich. Ich vermuthete daher anfangs, dass die neue Säure nicht die ermittelte Zusammensetzung besässe, sondern zwei Wasserstoffatome mehr enthielte und somit eine der früher von mir beschriebenen Anilidonaphtoësäure isomere Säure darstellte. Die Entstehung einer solchen Säure war aber nur dann erklärlich, wenn

man annahm, dass die Oxynaphtoësäure in dem einen Fall als Oxysäure, in dem andern in der tautomeren Form als Ketonsäure reagirt hätte. Indessen einerseits deutete das Resultat verschiedener Analysen mit Bestimmtheit auf das Vorhandensein einer an Wasserstoff ärmeren Verbindung hin, andrerseits wurde es dann unmöglich, die verhältnismässig glatt verlaufende Umsetzung durch eine einfache Gleichung auszudrücken; es musste daher eine directe Bindung zwischen dem Naphtalin- und Benzolkern angenommen werden.

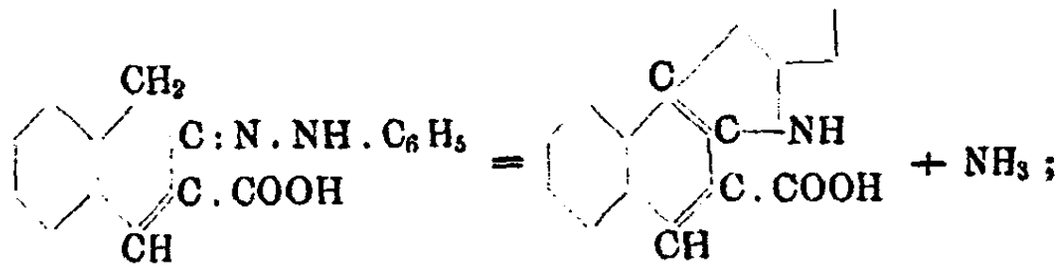
In der That gelingt es, die Entstehung einer Verbindung von der ermittelten Zusammensetzung zu erklären, wenn man eine Reaction der Oxynaphtoësäure im Sinne der Ketonformel annimmt. Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Oxynaphtoësäure bezw. Ketonaphtoësäure wäre dann in zwei Phasen verlaufen. In erster Phase wäre die Bildung eines Hydrazons anzunehmen nach der Gleichung:





Hydrazone von Ketonen, die neben dem Carbonyl Methyl oder Methylen enthalten, werden nun bekanntlich unter Mitwirkung von Condensationsmitteln in alkylirte Indole umgewandelt[1]).

Der gleiche Vorgang konnte hier in zweiter Phase eingetreten sein und zu einer Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure geführt haben:



allerdings wäre in diesem Falle die Reaction ohne Mithülfe eines Condensationsmittels erfolgt.

Ehe noch diese Erklärung der Reaction gefunden war, wurde die Muttersubstanz der neuen Säure darzustellen versucht, was auch nach mehrfachen vergeblichen Versuchen durch Destillation der Säure über Zinkstaub im Wasserstoffstrom gelang. Es wurde dabei ein braunes, harziges Destillat erhalten, aus dem ein bei 120° schmelzender, in

[1]) E. Fischer, diese Berichte 19, 1563; Ann. d. Chem. 236, 116.

weissen Nadeln krystallisirender Körper isolirt werden konnte. Bei der Analyse lieferte er für die Formel $C_{18}H_{11}N$ stimmende Werte. Durch die Bildung einer Nitroso-, Acetyl- und Benzoylverbindung konnte die Anwesenheit einer Imidgruppe in ihm nachgewiesen werden. Infolge des geringen Wasserstoffgehaltes musste in dieser Verbindung gleichfalls eine directe Bindung des Naphtalin- und Benzolkernes angenommen werden. Sie wurde als Phenylnaphtylcarbazol bezeichnet und ist isomer der von Graebe und Knecht[1]) aus dem Rohanthracen gewonnenen Verbindung, die sie als ein 2, 3-Naphtalinderivat auffassen, während die vorliegende ein 1, 2-Naphtalinderivat ist. Auffallend ist der niedrige Schmelzpunkt dieses Carbazols und seine leichte Löslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln gegenüber den anderen Carbazolen; überhaupt sind noch weitere Beweise für den angenommenen Reactionsverlauf erforderlich, vor allem wäre die Darstellung des als Zwischenproduct angenommenen Hydrazons erwünscht, die auch unter anderen als den unten beschriebenen Bedingungen gelingen dürfte.

Im Folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der von Hrn. Wilcke ausgeführten Versuche, dem ich hierdurch für seine Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2, 3-Oxynaphtoësäure.

Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure. Molekulare Mengen Phenylhydrazin und Oxynaphtoësäure wurden in einem Kolben unter Rückfluss ca. 20 Min. erhitzt. Die Reaction begann bei 130—140° und ging dann unter Temperaturerhöhung von selbst weiter. Während der Reaction fand Wasser- und Ammoniakabspaltung statt. Die zu einem Krystallkuchen erstarrte Masse wurde mit Alkohol ausgekocht, der die Verunreinigungen entfernt, und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure bildete feine, gelbgrüne Nadeln, die bei 325° schmolzen, und war in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_2$.

Procente: C 78.16, H 4.22, N 5.36.
Gef. » » 78.36, 78.45, 78.33, » 4.58, 4.51, 4.47, » 5.66, 5.49.

Moleculargewichtsbestimmung: ber. 289, gef. 270.

Aethylester. In der üblichen Weise mit Alkohol und Salzsäuregas erhalten. Er bildet aus Eisessig umkrystallisirt, schöne gelbe Nadeln, die bei 175° schmelzen, und ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther leichter löslich als die Säure.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}NO_2$.

Procente: C 78.89, H 5.19.
Gef. » » 78.74, » 5.39.

[1]) Ann. d. Chem. 202, 1.

Salze der Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure. Das Natriumsalz, durch Lösen der Säure in heisser Sodalösung erhalten, krystallisirt in schönen, silberglänzenden Blättchen, die bei 100° getrocknet, gelb werden. Das Baryum-, Magnesium- und Calciumsalz sind gelb gefärbt und in Wasser schwer löslich.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{10}NO_2)_2Ba$. [1])

Procente: Ba 20.85.

Gef. » » 20.67.

Ber. für $(C_{17}H_{10}N_2O)_2Mg$.

Procente: Mg 4.41.

Gef. » » 4.63.

Acetylverbindung. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ging zunächst Alles in Lösung, bald fiel aber ein krystallinischer Körper aus, der abgesaugt und auf Thon getrocknet wurde. Die entstandene Verbindung war in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, nur von alkoholischer Phenollösung wurde sie aufgenommen und fiel auf Zusatz von Wasser wieder aus. Sie war auch in Alkali unlöslich, es musste also auch die Carboxylgruppe mitgewirkt haben. Die Analysen stimmten für eine Acetverbindung der Säure minus Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{11}NO_2$.

Procente: C 80.00, H 3.86, N 4.91.

Gef. » » 79.95. 80.23, » 4.10, 3.96, » 4.81.

Die Verbindung schmilzt noch nicht bei 350°.

Phenylnaphtylcarbazol. Entsteht durch Destillation der entsprechenden Säure über Zinkstaub im Wasserstoffstrom. 1 g Säure wurde für jede Destillation mit 30 g vorher im Wasserstoffstrom ausgeglühtem Zinkstaub innig gemengt. Als Destillat wurde eine braune, durchsichtige, harzige Masse erhalten. Die bei mehreren Destillationen gewonnenen Mengen wurden in Benzol gelöst; beim Verdunsten hinterblieb ein weisser Körper, der aus Petroläther umkrystallisirt bei 120° schmolz. In Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Eisessig war er leicht löslich, die Lösungen fluorescirten blau. Ein mit der Lösung getränkter Fichtenspahn wurde in Salzsäuregas violet gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N$.

Procente: C 88.48, H 5.07, N 6.45.

Gef. » » 88.27, 88.67, » 5.22, 5.27, » 6.83.

Mit Pikrinsäure bildete die Verbindung ein aus Benzol in langen rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat.

Nitrosophenylnaphtylcarbazol. Die vorige Verbindung, in wenig Alkohol gelöst, giebt mit Aethylnitrit und Salzsäure versetzt nach kurzer Zeit einen gelben Niederschlag, der in Alkohol, Aether,

[1]) Die Salze waren bei 110° getrocknet.

Benzol, Chloroform leicht, schwerer in Ligroïn löslich ist und aus letzterem in gelben, kleinen Nadeln erhalten wird. Schmp. 132°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O$.

Procente: N 11.38.

Gef. » » 11.56.

Die Nitrosoverbindung löste sich mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und zeigte die Liebermann'sche Reaction.

Acetylphenylnaphtylcarbazol. Durch Kochen des Carbazols mit der 6fachen Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat. Die Acetylverbindung wurde durch Eingiessen in Wasser abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Silberglänzende Blättchen, Schmelzpunkt 142°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}NO$.

Procente: C 83.40, H 5.02, N 5.40.

Gef. » » 83.19, » 5.20, » 5.66.

Benzoylphenylnaphtylcarbazol. Durch kurzes Erhitzen des Carbazols mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid. Die Lösung färbte sich grün; beim Eingiessen in Wasser schied sich ein erst nach längerer Zeit erstarrender, grüner Niederschlag ab, der in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und lieferte beim Verdunsten feine weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 170°.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{15}NO$.

Procente: C 85.98, H 4.67.

Gef. » » 85.73, » 5.00.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich.

Hamburg, 26. Januar 1896.

---

49. C. Schall: Ueber γ-Carbodiphenylimid.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Nach den HH. v. Miller und J. Plöchl [1]) soll γ-Carbodiphenylimid ein blosses Gemisch von α-Verbindung (flüssig) und β-Form (krystallinisch) in wechselnden Verhältnissen sein. Diese Auffassung ist eine zweifellos irrthümliche.

1. Wie die mikroskopische Betrachtung lehrt, nimmt durch Ligroïn die γ-Form an der Oberfläche zunächst griesartige Beschaffenheit an. Dies darf als directe Umwandlung betrachtet werden, da solche ganz ähnlich nach einigem Liegen und schwachem Erwärmen (kein α-Dimidgeruch, resp. Verflüchtigung) von reinstem γ-Diimid eintritt. Im Wesentlichen verläuft dann der Process, wie ihn O. Lehmann (Mol. Phys. I, 725) für den Uebergang des glasigen in das

[1]) Diese Berichte 28, 1010.

krystallinische Arsenigsäureanhydrid (durch Wasser oder Wasserdampf[1]) beschreibt, d. h. es findet continuirliches Inlösunggehen des glasigen Anhydrids (bez. der frisch gebildeten, griesartigen γ-Carbodiphenylimidform) und beständige Wiederabscheidung als krystallinisches Anhydrid (bez. β-Modification des Dimids) statt.

2. Nach den HH. v. Miller und J. Plöchl kann conc. benzolinische β-Diimidlösung in der Nähe der Benzolerstarrungstemperatur höchstens Spuren der α-Verbindung enthalten[2]). Trotzdem liefert genannte Solution, unter gewissen Bedingungen eingedunstet, noch bei 600facher Vergrösserung vollkommen amorphes γ-Diimid (dunkel zwischen gekreuzten Nicols).

3. Unter Gemisch (im festen Aggregatzustand) versteht die moderne (bez. physikalische Chemie) ein mechanisches Gemenge. Durch rasche und innige Mischung von α- und β-Diimid erhielt ich jedoch, selbst auf dem Wasserbade nur eine weisse, undurchsichtige, bei entsprechendem α-Dimidüberschuss (1 ca. 4 Gew.-Th.) zähflüssige Masse[3]). Andauernde Einwirkung, selbst bei niederen Wärmegraden, legt die Möglichkeit gegenseitiger Lösung (event. Molekularbindung) statt mechanischer Mischung nahe.

4. Die γ-Form ist also kein blosses Gemisch. Gegen eine feste Lösung von α- in β-Diimid spricht die amorphe Beschaffenheit, da eine solche Lösung Analogien nach (Thiophen, Pyrrol, Pyridin in Benzol)[4]) bei krystallinischen Lösungsmitteln ebenfalls krystallinisch ausfallen sollte.

5. Bei längerem Liegen von γ-Diimid (aus geschmolzener β-Form)[5]) entstehen zuweilen zwei Krystallformen, Nadeln und Blätter. Hr. Professor O. Lehmann fand Aehnliches bei einem von ihm auf meine Bitte hin untersuchtem Präparat, wofür ich demselben an dieser Stelle bestens danke.

6. Meine Angaben bez. verschiedener Molekulargewichte von β- und γ-Diimid beziehen sich auf unterschiedliche Concentrationen (vergl. dies. Ber. 27, 2261 u. Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 149) oder erörtern blosse Möglichkeiten. Die Identität meiner γ-Verbindung mit dem von den HH. v. Miller und J. Plöchl untersuchten, hochschmelzenden Carbodiphenylimid findet sich nirgends in meinen Publicationen behauptet. Eine eingehendere Vertheidigung meiner Auffassung der γ-Form gegen alle Einwände erwähnter Herren (sowie der Bericht von Prof. Lehmann) soll a. a. O. gegeben werden.

Zürich, Januar 1896. Universitäts-Laboratorium.

---

[1]) Analog der Umwandlung der γ- in β-Form durch Alkoholdampf.
[2]) Folgt aus l. c. 1007 u. 1008.
[3]) Ueber reinstes α-Dimid s. später a. a. O.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 2. [5]) Diese Berichte 26, 3064.

50. Eug. Bamberger und E. Kraus: Ueber Thiodiazoverbindungen.

[XXIV. Mittheilung über Diazokörper von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die soeben erschienene, gleichbetitelte Abhandlung von Hantzsch und Freese [1]) — zur Hauptsache eine Beschreibung einiger neuer Thiodiazoäther, die sich den schon lange bekannten als weitere Repräsentanten dieser Körperklasse anreihen — würde uns nicht zu der nachfolgenden Publication veranlasst haben, wenn nicht am Schluss einige Versuche über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazophenole erwähnt wären, welche unsere seit längerer Zeit im Gange befindlichen Studien über einen ähnlichen Gegenstand sehr nahe berühren. Während Hantzsch und Freese merkwürdiger Weise ihre Zuflucht zu Diazophenolen nehmen mussten, haben wir die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die leichter zugänglichen Salze des *p*-Nitrodiazobenzols studirt und dabei bestimmtere und vor allem reichhaltigere Resultate erzielen können, als die Genannten mit ihren Versuchsobjecten. Man wird aus dem Folgenden ersehen, dass die Bemerkung von Hantzsch und Freese »Diazophenole liefern wider Erwarten und in gewissem Gegensatz zu gewöhnlichen Diazosalzen ... Körper, die wenigstens in fester Form kurze Zeit intact erhalten ... werden können« in dieser Allgemeinheit jedenfalls unrichtig ist.

Unsere Studien sollen später auch auf andere, den betreffenden Vorversuchen schon vor längerer Zeit unterworfene Diazoverbindungen ausgedehnt werden [2]).

Hantzsch und Freese verwandelten *o*- und *p*-Diazophenol mittels Schwefelwasserstoff in rothgefärbte Producte, welche von ihnen nach keiner Richtung näher untersucht wurden und deren Zusammensetzung — der Formel $OH . C_6H_4 . N_2 . SH, H_2S$ entsprechend — »nur unter Reserve angegeben werden kann«, da die zahlreich ermittelten Analysenzahlen sehr mangelhaft mit den Forderungen der Theorie übereinstimmen. Den Verfassern wird es daher erwünscht sein, zu erfahren, dass aus der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *p*-Nitrodiazobenzol ein in ponceaurothen, metallisch blau

---

[1]) Diese Berichte 28, 3237.

[2]) Ich habe gelegentlich (vor längerer Zeit) beobachtet, dass Schwefelwasserstoff bei -5^0 in eine wässrige Lösung von *p*-Bromdiazobenzolchlorid geleitet eine Substanz erzeugt, welche schon unter Wasser bei 0^0 explodirt und vielleicht ein Analogon des im Folgenden beschriebenen Diazosulfids ist. Wir wollen diese Substanz später eingehender untersuchen, wenn es irgend möglich ist.

B.

schimmernden Nadeln krystallisirender Körper von ausgesprochen sauren Eigenschaften hervorgeht, welcher — auf Grund von analytischen und Molekulargewichtsbestimmungen — mit Bestimmtheit als $C_6H_4<^{NO_2}_{N_2 . SH}, H_2S$ formulirt werden kann. Derselbe ist durch sehr eigenthümliche Zersetzungserscheinungen charakterisirt. Ohne explosiv zu sein, verändert er sich äusserst leicht, sowohl für sich als in Lösung erwärmt. Erhitzt man ihn, so schmilzt er zunächst bei 86°, um alsdann wieder mit hellerer Farbe zu erstarren, nunmehr aber aus einem Gemisch von vier Umwandlungsproducten bestehend; dieselben sind: Schwefel, *p*-Nitrophenylhydrazin, *p*-Nitranilin und *p*-Dinitrophenyldisulfid. Die nämliche Zersetzung wird durch kochendes Ligroïn oder Alkohol herbeigeführt. Sie verläuft vermuthlich in folgender Weise:

Das rothe Diazomercaptanhydrosulfid zerfällt zunächt in Schwefelwasserstoff und Nitrophenyldiazomercaptan; ersterer aber reducirt letzteres theils zu Nitrophenylhydrazin, theils zu Nitranilin, unter Abscheidung von Schwefel:

$$C_6H_4<^{NO_2}_{N_2 . SH}, H_2S \rightarrow C_6H_4<^{NO_2}_{N_2 . SH} + H_2S \rightarrow C_6H_4<^{NO_2}_{NH . NH_2}$$

Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid — Nitrophenylhydrazin

$$+ C_6H_4<^{NO_2}_{NH_2} + S.$$

Ein Theil des Nitrophenyldiazomercaptans entzieht sich begreiflicher Weise der Reductionswirkung des entweichenden Schwefelwasserstoffs und spaltet sich in Stickstoff und Nitrophenylmercaptan, welches bekanntlich durch den Luftsauerstoff sehr leicht zu dem entsprechenden Disulfid oxydirt wird:

$$C_6H_4<^{NO_2}_{N_2 . SH} \rightarrow N_2 + C_6H_4<^{NO_2}_{SH} \rightarrow C_6H_4<^{NO_2\ \ O_2N}_{S\text{———}S}>C_6H_4$$

Nitrophenyldiazomercaptan. — Dinitrophenyldisulfid.

(Dass eine wässrig-essigsaure Suspension von *p*-Nitroisodiazobenzolhydroxyd durch Schwefelwasserstoff schon bei niederer Temperatur reducirt wird und zwar zu einem Gemisch von Nitrophenylhydrazin und Nitranilin, wird im experimentellen Theil dargelegt werden.)

Durch aromatische Kohlenwasserstoffe wird das Diazomercaptanhydrosulfid in gleicher Weise zerlegt wie durch blosse Temperaturerhöhung, nur gesellt sich in diesem Fall noch eine specifische Wirkung der Kohlenwasserstoffe hinzu, indem neben den oben aufgezählten vier Umwandlungsproducten bei Anwendung von Benzol

ausserdem *p*-Nitrodiphenyl, bei Anwendung von Toluol Nitrophenyltolyl erzeugt wird. Wohl gemäss folgender Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{N_2}.SH, H_2S + C_6H_6 = C_6H_4{<}^{NO_2}_{C_6H_5} + N_2 + 2(H_2S).$$

In neutraler Lösung ist das Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid luftbeständig, in ammoniakalischer wird es allmählich — nach Mercaptanart — unter Abscheidung von Schwefel (und Stickstoff) zu Dinitrophenyldisulfid oxydirt. Dieselbe Wirkung — nur viel schneller — übt alkoholisches Jod auf eine Acetonlösung der Substanz aus. —

Der Verlauf der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *p*-Nitrodiazobenzol hängt sehr von den Versuchsbedingungen ab. Operirt man mit einer nahezu neutralen, nur eben sauren Chloridlösung, so fällt momentan ein eigelber Niederschlag aus, welcher — rechtzeitig abfiltrirt — ganz oder nahezu ganz frei ist von dem bisher besprochenen Einwirkungsproduct und Dinitrophenyldiazosulfid $(NO_2 . C_6H_4 . N_2)_2S$ darstellt. Diese interessante Substanz — in Form glänzender, hell goldgelber Blättchen erhältlich — sollte trocken in nicht zu grosser Menge hergestellt werden, denn sie explodirt beim Erwärmen und auch schon beim Drücken und Reiben mit dem Spatel sehr heftig. Quantitäten von etwa 0.15 g (zur Analyse bestimmt) detonirten und zwar mit pistolenschussartigem Knall, als sie mit conc. Schwefelsäure befeuchtet oder den Dämpfen rauchender Salpetersäure ausgesetzt wurden. Einmal explodirte eine mit sehr viel Petroläther übergossene Substanzprobe bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade mit solcher Gewalt, dass die bei dem Versuch benutzte Porzellanschale zerschmettert wurde.

Durch aromatische Kohlenwasserstoffe wird das Diazosulfid bereits in der Kälte unter Stickstoff- und Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt; dabei entstehen Derivate des Diphenyls. Benzol erzeugt auf diese Weise Nitrodiphenyl, Toluol erzeugt Nitrophenyltolyl:

$$(NO_2.C_6H_4.N_2)_2S + (C_6H_6)_2 = (N_2)_2 + H_2S + 2(NO_2.C_6H_4.C_6H_5).$$

In beiden Fällen entstehen gleichzeitig — als Producte der Einwirkung des abgespaltenen Schwefelwasserstoffs auf das Diazosulfid — geringe Mengen Dinitrophenyldisulfid:

$$(NO_2 . CH_4 . N_2)_2S \rightarrow (NO_2 . C_6H_4 . S)_2 + (N_2)_2$$

Pyridin wirkt nach Art des Benzols ein und erzeugt *p*-Nitrophenylpyridin:

$$(NO_2.C_6H_4.N_2)_2S + 2(C_5H_5N) = (NO_2.C_6H_4.C_5H_4N)_2 + H_2S + N_4$$

Mit alkalischem *α*-Naphtol oder Resorcin zusammengebracht, zeigt das Diazosulfid typische Kupplungsfarben. —

Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine *p*-Nitrodiazolösung, welche reichlich überschüssige Salzsäure enthält, so entsteht zwar

wiederum das zuletzt genannte Diazosulfid, es gesellen sich ihm aber — und zwar je länger man das Gas einleitet, um so reichlicher — zwei weitere Einwirkungsproducte hinzu: das schon oben erwähnte Nitrophenyldiazomercaptan-Hydrosulfid und Di-*p*-nitrophenyldiazodisulfid $(NO_2 . C_6H_4 . N_2 . S)_2$. Die Trennung dieser drei Producte bietet nach den im experimentellen Theil angegebenen Methoden keine allzugrossen Schwierigkeiten.

Das Diazodisulfid — wie die beiden anderen, schon oben beschriebenen einem bisher unbekannten Verbindungstypus angehörend — ist im Gegensatz zum Diazomonosulfid nicht explosiv. Mit alkalischem α-Naphtol erzeugt es zwar dunkle Färbungen, ohne indess das charakteristische Violetroth der *p*-Nitrophenylazo-α-naphtollösungen mit hinreichender Deutlichkeit erkennen zu lassen. Dadurch und auch in anderen Beziehungen unterscheidet es sich vom Diazomonosulfid.

Es ist im Allgemeinen sehr viel beständiger wie dieses. Zwar wird es von Benzol ebenfalls unter Stickstoffentwicklung zersetzt, doch selbst beim Erwärmen nur langsam und unter verhältnissmässig schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung. Dementsprechend entsteht dabei neben freiem Schwefel in reichlicher Menge ein noch schwefelhaltiges Zersetzungsproduct — Dinitrophenyldisulfid —, begleitet von etwa gleichen Mengen von *p*-Nitrodiphenyl. Das siedende Benzol übt also auch hier gleichzeitig zwei Wirkungen aus, einerseits specifische Benzolwirkung — daher die Bildung des Nitrodiphenyls —, andererseits Temperaturwirkung — daher der Zerfall in Stickstoff und Dinitrophenyldisulfid.

Die bisher geschilderten Erscheinungen, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *p*-Nitrodiazobenzol zu beobachten sind, legten die Vermuthung nahe, dass das primäre Einwirkungsproduct — das Dinitrophenyldiazosulfid — allmählich durch weitere Einwirkung des Gases theils in das Mercaptanhydrosulfid, theils in das Diazodisulfid umgewandelt werden kann.

$$\left.\begin{matrix} R . N_2 \\ R . N_2 \end{matrix}\right\rangle S \begin{matrix} \nearrow R . N_2 . SH,\ H_2S \\ \searrow \left.\begin{matrix} R . N_2 . S \\ R . N_2 . S \end{matrix}\right\rangle \end{matrix}$$

Ein daraufhin angestellter Versuch bestätigte diese Vermuthung.

Irgendwelche Andeutungen für die Existenz isomerer Thiodiazoverbindungen haben wir nicht wahrnehmen können.

Was die Constitutionsformeln der im Vorhergehenden erwähnten Substanzen betrifft, so lässt sich bei dem gegenwärtigen Stand der Diazofrage darüber nichts Bestimmteres sagen, als das, was in den obigen Symbolen bereits zum Ausdruck gebracht ist. Ich vermuthe, dass das explosive Nitrophenyldiazomonosulfid der normalen Reihe

angehört und durch die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\N\\\vdots\\N\end{matrix}\ .\ S\ .\ \begin{matrix}O_2N\\N\\\vdots\\N\end{matrix}>C_6H_4$ wiedergegeben ist, während das Diazodisulfid vielleicht den Isodiazoverbindungen zuzuzählen und als $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\N:N\end{matrix}.S_2.\begin{matrix}O_2N\\N:N\end{matrix}>C_6H_4$ zu formuliren sein dürfte.

Um die Formel des Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfids, $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\N_2.SH\end{matrix}$, H_2S, weiter aufzulösen, fehlen zur Zeit sichere experimentelle Anhaltspunkte. Ich bin geneigt, es für ein disulfhydrirtes Nitrophenylhydrazin $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\N\\\vdots\\SH\end{matrix}\ .\ \begin{matrix}N\\\vdots\\SH\end{matrix}\ .\ H$ zu halten. (Vergl. später die Formel des Quecksilbersalzes).

Experimenteller Theil.

Di-p-nitrophenyldiazosulfid, $(NO_2 . C_6H_4 . N_2)_2 . S$.

Man leitet unter Eiskühlung und fortwährendem Schütteln einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom in eine aus 5 g *p*-Nitranilin bereitete und auf etwa 400 ccm verdünnte *p*-Nitrodiazobenzolchloridlösung, welche zuvor mit Natronlauge annähernd neutralisirt worden ist. Es fällt momentan ein krystallinischer, rein eigelber Niederschlag aus, welcher nach etwa 3 Minuten abgesaugt und sorgfältig mit Eiswasser ausgewaschen wird. In der Regel stellt derselbe reines, nur mit wenig Harz durchsetztes Diazosulfid dar; sollte er (wovon man sich leicht an einer Probe überzeugen kann) etwas von dem später zu beschreibenden Diazomercaptan-Hydrosulfid enthalten, so ist dasselbe leicht durch Extraction mit Ammoniak zu beseitigen, welches die Beimengung schon in der Kälte sofort mit tiefrother Farbe auflöst. Zur Reinigung wird das noch filterfeuchte Diazosulfid mit wenig Aceton durchgerührt und abermals abgesaugt; auf diese Weise behandelt, bleibt es als harzfreies, hellgelbes Krystallpulver zurück, welches durch (eventuell zu wiederholendes) Auflösen in stark gekühltem Aceton und vorsichtiges Ausspritzen mit Eiswasser in die Form glänzender, schwefelgelber, oft aus deutlich erkennbaren Nädelchen bestehender Kryställchen gebracht wird. Die reine, scharf abgesaugte Substanz sollte bald und unter Vorsicht vom Filter abgelöst werden, da sie schnell trocknet und dann ungemein explosiv ist.

Dinitrophenyldiazosulfid zeigt einen scharfen Verpuffungspunkt bei 89°, löst sich in der Kälte in den meisten organischen Solventien ziemlich schwer, verhältnissmässig leicht in Aceton auf und ist trotz

der grossen, schon in der Einleitung illustrirten Explosibilität [1]) in trocknem Zustand wochenlang unverändert haltbar. In Benzol, Alkohol, Ligroïn zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald unter deutlicher Gasentwicklung; immerhin kann man es durch möglichst schnelles Verdunsten seiner ätherischen Lösung bei niederer Temperatur in Form prächtiger mikroskopischer Nädelchen unverändert zurückerhalten. In Alkalien (und Ammoniak) löst es sich in der Kälte nicht, in der Wärme nach einigen Minuten unter Gasentwicklung und theilweiser Verharzung mit tief braunrother Farbe auf. Alkoholisches Kali ruft je nach der Concentration und Menge entweder in der Kälte nach einigen Minuten oder doch beim Erwärmen stürmische Zersetzung und tiefe Rothfärbung hervor. Ein Tropfen Natronlauge färbt die Acetonlösung der Substanz sofort intensiv violetroth, vermuthlich in Folge der Bildung eines Formazylkörpers.

Die alkoholische Lösung erzeugt mit Bleiacetat beim Erwärmen eine Fällung von Bleisulfid. Mit freiem α-Naphtol kuppelt das Diazosulfid in wässrig-alkoholischer Lösung in der Wärme sofort, in der Kälte nach kurzem Stehen (einigen Minuten) orangegelb; auf Zusatz von Alkali tritt das charakteristische tiefe Violet des Farbsalzes hervor. α-Naphtylamin färbt die essigsaure Lösung momentan violet, bei schwachem Erwärmen äusserst intensiv.

Wichtig ist, dass die mit wässrigem Alkohol angerührte Substanz auf Zusatz von α-Naphtol und dann von Natronlauge die charakteristisch violetrothe Kupplungsfarbe in typischer Weise erzeugt. Nach mehrstündigem Stehen ist die Farbe so intensiv, dass die Lösung fast undurchsichtig ist. Das bekanntlich langsamer farbbildende R-Salz zeigt die Erscheinung durchaus nicht so scharf, wahrscheinlich, weil — ehe es hinreichend zur Wirkung kommt — bereits die durch das Alkali allein hervorgebrachte braunrothe Färbung eingetreten und dementsprechend die Farbnuance modificirt ist. Mittels Resorcin konnte bei ein- bis mehrstündiger Versuchsdauer das charakteristische Violetroth erzeugt werden.

Auch mit alkalischer β-Naphtollösung kuppelt das Diazosulfid direct.

Eine Elementaranalyse ist bei der grossen Explosibilität der Substanz nicht ausführbar; Versuche, den Diazostickstoff volumetrisch zu bestimmen, scheiterten daran, dass derselbe (wegen theilweiser

[1]) Man lasse sich nicht dadurch in Sicherheit einwiegen, dass man die Substanz des öfteren ungestraft reiben und drücken darf: es kann trotzdem ein anderes Mal schon bei verhältnissmässig sanfter Berührung äusserst heftige Explosion eintreten. Wir haben derartige Erfahrungen wiederholt machen können. Dass man beim Arbeiten mit dem Diazosulfid eine starkglasige Schutzbrille tragen muss, ist selbstverständlich.

Verharzung) nicht unter allen Umständen quantitativ als solcher abgeschieden wird. Auch Schwefelbestimmungen können nicht in gewöhnlicher Weise nach Carius ausgeführt werden, da Salpetersäuredämpfe eine pistolenschussartige Detonation hervorrufen. Die Schwefelbestimmung gelingt aber, wenn man die Substanz im Wägeröhrchen mit Eisessig benetzt, vorsichtig mit rauchender Salpetersäure bedeckt und nun im Oelbad vorsichtig zur Trockne bringt; der Rückstand kann alsdann gefahrlos in üblicher Weise im Einschlussrohr oxydirt werden. Auf diese Weise wurden Analysen I und II ausführt. Bei Analyse III wurde die abgewogene Substanz im Wägeröhrchen mit Eisessig benetzt und ohne Lüftung des Glasstopfens im Carius'schen Rohr mit Salpetersäure zerstört.

I. 0.1137 g — 0.0800 g $BaSO_4$. II. 0.1542 g — 0.1106 g $BaSO_4$.
III. 0.1394 g — 0.1003 g $BaSO_4$.

Analyse: Ber. für $(NO_2 . C_6H_4 . N_2)_2S$.

Procente: 9.64.
Gef. » 9.66, 9.84, 9.88.

Die Einwirkung von Benzol auf Dinitrophenyldiazosulfid

vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoff- und Schwefelwasserstoffentwicklung und führt zur Bildung von Schwefel, *p*-Nitrodiphenyl und Di-*p*-nitrophenyldisulfid. Letzteres entsteht nur in geringer Menge.

2 g Diazosulfid, mit 20 ccm Benzol übergossen, hatten sich im Verlauf einiger Stunden bis auf etwas Harz vollständig mit dunkler Farbe aufgelöst. Der Rückstand der der freiwilligen Verdunstung überlassenen Flüssigkeit wurde der Dampfdestillation unterworfen. Die übergehenden, schwach strohgelben Kryställchen zeigten nach einmaliger Krystallisation aus heissem Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 113° und alle sonstigen Eigenschaften des zum Vergleich zur Verfügung stehenden *p*-Nitrodiphenyls.

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . C_6H_5$.

Procente: C 72.36, H 4.52.
Gef. » » 72.21, » 4.64.

Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmung.
Lösmittel: Benzol.

Ber. für M 199.
Gef. » 182, 183.2, 183, 184.

Der Rückstand der Dampfdestillation, durch Extraction mit wenig Aceton vom Harz befreit, hinterliess beim Auskochen mit Eisessig Schwefel, während *p*-Dinitrophenyldisulfid in Lösung ging, um sich (nach Entfärbung der Flüssigkeit durch Thierkohle) in weissen, glas-

glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 180,5° wieder auszuscheiden. Es zeigte alle diesem Körper zukommenden Eigenschaften (s. später).

Die Einwirkung von Toluol auf Dinitrophenyldiazosulfid

entspricht genau derjenigen des Benzols. Alle 3 Reactionsproducte — Schwefel, *p*-Nitrophenyltolyl und Dinitrophenyldisulfid — wurden nach oben angegebener Art isolirt. Das *p*-Nitrophenyltolyl — aus Alkohol (Thierkohle) umkrystallisirt — zeigte den constanten Schmelzpunkt von 103°.

Einwirkung von Pyridin auf Dinitrophenyldiazosulfid.

Letzteres — bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Pyridin eingetragen — löst sich sofort mit anfangs grün-braunrother, später tief bordeauxrother Farbe unter Gasentwicklung auf. Das durch Dampfdestillation von überschüssigem Pyridin befreite Reactionsproduct wird abfiltrirt, in wenig kochendem Benzol aufgenommen und so von etwas zurückbleibendem Harz getrennt. Der Trockenrückstand der Benzollösung — bald krystallinisch erstarrend — krystallisirt, nachdem er in heissem Alkohol aufgenommen und nahezu mit Thierkohle entfärbt ist, nach der Concentration und Abkühlen in strohgelben Nadeln, welche aus Benzol umkrystallisirt constant bei 118° schmelzen. (Kühling[1]) 117°).

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8N_2O_2$.

Procente: N 14.00.

Gef. » » 14.19.

p-Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid, $NO_2 . C_6H_4 . N_2SH, H_2S$.

In eine aus 20 g *p*-Nitranilin in üblicher Weise (mittels 3 Mol. Salzsäure) hergestellte und — ohne Neutralisation — auf etwa 250 ccm verdünnte Diazolösung wird unter äusserer und innerer Eiskühlung Schwefelwasserstoff eingeleitet, indem man (namentlich anfangs) zur Vermeidung von Klumpenbildung fleissig umschüttelt. Auch in diesem Fall scheidet sich sogleich ein Niederschlag ab, aber — in Folge der überschüssigen Säure — nicht von eigelber, sondern orangegelber Farbe. Nach 5—6stündigem Durchleiten des Gases saugt man die inzwischen roth gewordene Fällung ab. Nachdem sie mit Eiswasser gründlich ausgewaschen, wird sie in einer Schale tüchtig mit kaltem Ammoniak verrieben; die tief blutrothe, ganz undurchsichtige Lösung scheidet — sofort in stark gekühlte Essigsäure filtrirt — den in der Ueberschrift bezeichneten Körper in schön rothen, krystallinischen Flocken ab, deren Gewicht nach dem Auswaschen und Trocknen

[1]) Diese Berichte 28, 527.

durchschnittlich 10 g beträgt. Die in Ammoniak unlöslichen Producte werden unten besprochen werden.

Das schon ziemlich reine Rohproduct wird durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn (welches dasselbe unter Hinterlassung von etwas Harz leicht aufnimmt) oder besser noch durch Lösen in kaltem Aceton und Anspritzen mit Eiswasser gereinigt. Man verwende bei derartigen Operationen nicht mehr als etwa 1.5 bis 2 g, da beim Lösen grösserer Mengen leicht von lebhafter Gasentwicklung begleitete Zersetzung eintritt.

Auf diese Weise oder bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen, chloroformischen etc. Lösung erhält man prächtig ponceaurothe, metallisch glänzende Nadeln von blauem Oberflächenschimmer, welche bei 86° unter Aufschäumen schmelzen, um alsbald wieder zu einer hellgelben Masse zu erstarren. In Aceton, Benzol, Chloroform löst sich das Mercaptanhydrosulfid schon in der Kälte sehr leicht, in Alkohol, Eisessig, Aether leicht auf; in der Wärme zersetzen sich die Lösungen (Alkohol, Aceton etc.) unter lebhafter Gasentwicklung und Aufhellung der Farbe. Von Alkalien und Ammoniak wird die Substanz sofort mit tiefrother Farbe gelöst, Säuren scheiden sie unverändert in scharlachrothen Krystallflocken ab. Die alkalischen Lösungen kuppeln mit Phenolen weder an sich noch nach dem Ansäuern.

Mineralsäuren veranlassen beim Erwärmen lebhafte Gasentwicklung.

Analysen: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . SH$, H_2S.

Proc: C 33.13, H 3.28, N 19.3, S 29.49.

Gef. » » 32.8, 33.1, 32.9, » 3.3, 3,3, 3.28, » 19.33, 19.6, » 29.46, 29.5.

Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen.

I. in Benzol.

Ber. M 217.

Gef. » 215, 224.

II. in Eisessig.

Gef. M 200.8, 198.

Das Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid besitzt, wie die schon angegebenen Löslichkeitsverhältnisse zeigen, saure Eigenschaften; seine alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Bleiacetat einen hellrothen, auf Thon getrocknet bronceglänzend tombakbraunen, auf Zusatz von Silbernitrat einen braunrothen, sich bald schwärzenden und auf Zusatz von Mercurichlorid einen glänzend-krystallinischen, hell orangegelben Niederschlag ab. Letzterer besitzt — im Vacuum getrocknet — die der Formel

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ N \\ \cdot \\ S . Hg . S \end{matrix} \!\!\!\

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_2S_2Hg_{1.5}O_2$
Procente: N 8.17, S 12.45.
Gef. » » 8.23, 8.50, » 12.44.

Der Zerfall des Nitrophenylmercaptanhydrosulfids beim Schmelzen

findet statt unter Bildung von Schwefel, *p*-Nitranilin, *p*-Nitrophenylhydrazin und Dinitrophenyldisulfid.

25 g wurden auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Verflüssigung erwärmt; die stark aufschäumende Masse entwickelt ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Stickstoff und zeigt deutlichen Geruch nach Nitrobenzol. Die erstarrte Schmelze wird mit heissem Alkohol extrahirt. Von dem dabei hinterbleibenden gelben Krystallpulver soll später die Rede sein.

Der Rückstand der tiefrothen, durch Destillation von Alkohol befreiten Lösung wird wiederholt mit Wasser ausgekocht; es hinterbleibt ein nicht beträchtlicher, ölig-harziger Rückstand, während *p*-Nitranilin und *p*-Nitrophenylhydrazin in Lösung gehen. Letzteres scheidet sich beim Erkalten in Form orangerother, diamantglänzender Blättchen ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und Ligroïn den constanten Schmp. 157° des von Purgotti sowie dem Einen von uns und Sternicki[1]) beschriebenen *p*-Nitrophenylhydrazins zeigen. Auch die übrigen Eigenschaften dieses Körpers, die erst grünbraune, dann dunkelgrüne Färbung, welche Alkalien erzeugen, die Ausscheidung des Nitrosamins, das Verhalten gegen Fehling's Lösung, welche zunächst braunroth, später violetroth[2]) färbt und Nitrobenzol erzeugt, all das konnte mit Sicherheit constatirt werden.

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . NH . NH_2$.
Procente: C 47.06, H 4.58, N 27.45.
Gef. » » 47.35, 47.07, 47.15, » 5.04, 4.73, 4.91, » 27.57.

Die wässrigen Mutterlaugen des Nitrophenylhydrazins geben ihren Inhalt bei wiederholtem Durchschütteln unschwer an Aether ab. Der Trockenrückstand dieses Extracts wird mit wenig stark verdünnter Salzsäure durchgearbeitet und filtrirt, dann das Filtrat mit Aether, die ätherische Lösung des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure durch geschüttelt. Darauf werden die salzsauren und die ätherischen Lösungen vereinigt; erstere enthalten den Rest des Nitrophenylhydrazins, letztere das schwächer basische *p*-Nitranilin.

Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Nartiumacetat die Hydrazinbase aus resp. giebt sie beim Schütteln mit Aether an diesen

[1]) Diese Berichte 26, 1306.
[2]) Wenn die Lösung nicht all zu verdünnt ist.

ab. Die Base wird in oben angegebener Weise leicht rein erhalten (Schmp. 157°).

Die ätherische Lösung hinterlässt als Rückstand *p*-Nitranilin, das nach wiederholter Krystallisation aus kochendem Wasser und Ligroïn rein ist (Schmp. 147°). Es wurde ausser als solches auch in Form seines Reductionsproductes — als *p*-Phenylendiamin — identificirt.

Wie oben bemerkt, hinterliess der erstarrte Schmelzfluss, welcher durch Erwärmen des Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfids hergestellt war, bei der Extraction mit kochendem Alkohol ein hellgelbes Krystallpulver. Dasselbe — bei etwa 140° schmelzend — ist ein Gemisch von Schwefel und Dinitrophenyldisulfid. Ersterer wird im Soxletapparat mittels Schwefelkohlenstoff beseitigt, das hinterbleibende Disulfid durch Behandlung der kochenden Benzollösung mit Thierkohle gereinigt. Wiederholt aus Benzol, Chloroform oder Eisessig umkrystallisirt, stellt es prachtvoll glasglänzende, messbare, schneeweisse Prismen vom Schmp. 180.5° dar, welche sämmtliche Eigenschaften eines für Vergleichszwecke aus *p*-Chlornitrobenzol nach Willgerodt's Methode[1]) hergestellten Präparats zeigten.

Analyse: Ber. für $(NO_2 . C_6H_4 . S)_2$.

Procente: C 46.75, H 2.6, N 9.1, S 20.78.

Gef. » » 46.64, » 2.82, » 9.45, » 20.90.

Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung.

Lösungsmittel Chloroform.

Ber. M 308

Gef. » 324.5, 304.9, 302.8.

Leuckart[2]) hat dieselbe Substanz aus Diazobenzolchlorid und Kaliumxanthogenat erhalten, findet den Schmp. aber bei 168—70°. Eine Wiederholung seines Versuches ergab, dass auch das auf letzterem Wege dargestellte Präparat nach genügender Reinigung wie das unserige bei 180.5° schmilzt.

Den eben geschilderten Zersetzungsprocess, welcher durch Schmelzung des Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfids herbeigeführt wird, kann man auch durch Erwärmen dieser Substanz mit Alkohol oder längeres Kochen mit Ligroïn hervorrufen; Hr. Kraus, welcher die betreffenden Versuche ausgeführt hat, wird in seiner Dissertation darüber berichten.

Die Einwirkung von Luft auf die ammoniakalische Lösung des Mercaptanhydrosulfids

nach der Gleichung:

$$2\,(NO_2 . C_6H_4 . N_2 . SH, H_2S) + 3\,O = (NO_2 . C_6H_4 . S)_2 + 2\,N_2 + 3\,(H_2O) + 2\,S$$

[1]) Diese Berichte 18, 333. [2]) Journ. f. prakt. Chem. 41, 199.

verlaufend, ist beendet, sobald die tiefrothe Lösung hellgelb geworden ist. Wenn man einen kräftigen Luftstrom bei Zimmertemperatur durch die Flüssigkeit saugt, erfordert die Oxydation von 5 g Substanz etwa 6 Stunden. Das abfiltrirte gelbe Pulver, durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff zunächst vom Schwefel befreit, wird durch Krystallisation aus Benzol und Eisessig gereinigt. Es zeigt alsdann den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften des bereits oben erwähnten Dinitrodiphenyldisulfids.

Die Einwirkung von alkoholischem Jod auf das Mercaptanhydrosulfid

ist gleicher Art wie die des Luftsauerstoffs. Ersteres wird zu der Acetonlösung des letzteren unter Wasserkühlung hinzugesetzt, so lange es entfärbt wird. Durch Ausspritzen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig ist das Dinitrophenyldisulfid leicht in reinem Zustand (Schmp. 180.5°) isolirbar.

Die Einwirkung von Benzol auf Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid

führt — wie der Schmelzprocess (s. oben) — zur Bildung von Dinitrophenyldisulfid, Nitrophenylhydrazin, Nitranilin [1]) und Schwefel; ausserdem aber entsteht als Product specifischer Benzolwirkung *p*-Nitrodiphenyl.

2 g Substanz wurden auf dem Wasserbad mit 20 ccm Benzol erwärmt, bis die Entwicklung von Stickstoff und Schwefelwasserstoff beendet war. Der Rückstand der zur Trockne eingedampften Lösung gab an verd. Schwefelsäure *p*-Nitrophenylhydrazin ab, welches nach angegebener Methode rein erhalten wurde (Schmp. 157°). Das Säureunlösliche wurde durch Wasserdampf in *p*-Nitrodiphenyl einerseits und Schwefel und Dinitrophenyldisulfid andererseits zerlegt. Ersteres, im Destillat in Form glänzender Krystallflocken abgeschieden, zeigte nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 113° und alle übrigen Eigenschaften, die ihm zukommen. Letztere zwei — mit wenig Aceton vom Harz befreit — konnten durch Eisessig getrennt werden, welcher, den Schwefel hinterlassend, das Dinitrophenyldisulfid aufnahm, um es beim Erkalten (nach Behandlung mit Thierkohle) in den charakteristischen Prismen abzusetzen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren blieb der Schmelpunkt bei 180.5°.

---

[1]) Wir bemerken ausdrücklich, dass dasselbe in diesem Fall nicht isolirt wurde; nach dem Vorhergehenden ist aber kein Zweifel, dass es auch bei obiger Reaction erzeugt worden ist.

Die Einwirkung von Toluol auf Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid

verläuft analog derjenigen des Benzols. Die Verarbeitung entspricht den eben gemachten Angaben. An Stelle des Nitrodiphenyls entsteht *p*-Nitrophenyltolyl. Es wurde erst durch Dampfdestillation, dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 103°.

Di-p-nitrophenyldiazodisulfid, $C_6H_4<^{NO_2}_{N_2.S.S.N_2}>^{O_2N}C_6H_4$.

Bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine salzsaure Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolchlorid entstehen ausser dem im Vorhergehenden beschriebenen Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid zwei in Ammoniak unlösliche und daher vom Hydrosulfid leicht trennbare Producte: Dinitrophenyldiazomonosulfid und Dinitrophenyldiazodisulfid. Anfänglich haben wir das Gemenge dieser zwei Körper, welches in Folge der Anwesenheit des ersteren unangenehm explosive Eigenschaften besitzt, durch Erwärmen mit Benzol unschädlich gemacht und uns begnügt, die dabei entstehenden Reactionsproducte zu isoliren; als solche fanden wir: Stickstoff, Schwefel, Dinitrophenyldisulfid, *p*-Nitrophenylhydrazin, *p*-Nitranilin, *p*-Nitrodiphenyl; ausserdem am Geruch erkennbar Nitrobenzol und Schwefelwasserstoff [1]). Später gelang es uns, nachdem wir mit den Eigenschaften des explosiven Diazosulfids vertraut geworden waren, die urspünglichen Reactionsproducte selbst in reinem Zustand abzuscheiden und zwar auf folgende einfache Weise:

Der in Ammoniak unlösliche Theil der Reactionsmasse (s. oben) — stets mehr oder minder explosiv und daher mit Vorsicht zu behandeln — wird auf Thon getrocknet, zur Entfernung harziger Beimengungen mit wenig Aceton durchgearbeitet und scharf abgesaugt. Das nun in hellgelbem, krystallinischem Zustand hinterbleibende Pulver wird alsdann mit einer grösseren Menge eiskalten Acetons in der Weise ausgezogen, dass ein nicht unbeträchtlicher Theil ungelöst bleibt. Dieser stellt, wenn die Mengenverhältnisse richtig getroffen waren, ohne Weiteres reines *p*-Nitrophenyldiazomonosulfid dar, welches — wie oben angegeben — den scharfen Verpuffungspunkt 89° zeigt. Sollte das nicht der Fall sein, so ist es durch Lösen in 0° kaltem Aceton und Zuspritzen von wenig Wasser unschwer zu reinigen. Es erwies sich in jeder Beziehung identisch mit demjenigen Product, welches durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine annähernd neutralisirte *p*-Nitrodiazobenzolchloridlösung erhalten worden war (s. o.) und wurde überdies durch seine charakteristischen Spaltungsreactionen agnoscirt.

[1]) Die Methoden, welche zur Trennung und Reindarstellung aller dieser Körper dienten, werden in der Dissertation des Hrn. Kraus angegeben werden.

Die von dem Diazomonosulfid abfiltrirte Acetonlösung scheidet das Diazodisulfid ab, wenn man sie mit Eiswasser bis zur eben beginnenden Trübung ansprizt. Meist ist dasselbe, um chemisch rein zu sein, dieser Procedur (Lösen in Aceton und Ausscheiden durch vorsichtigen Zusatz von Eiswasser) wiederholt zu unterwerfen; bei einiger Uebung bereitet die Trennung der beiden Diazosulfide keine Schwierigkeiten.

Dinitrophenyldiazodisulfid krystallisirt in prächtig flimmernden, hell schwefelgelben Nädelchen oder Blättchen, welche — je nach dem Erhitzungstempo — bei 120 bis 123° unter Zersetzung (Gasentwicklung und Aufspritzen) schmelzen. Es ist völlig unexplosiv und hält sich wochenlang unverändert. In Aceton ist es wesentlich leichter löslich wie das Diazomonosulfid. Aether nimmt es ziemlich leicht auf und setzt es beim Verdunsten in goldgelben, broncegläuzenden Nädelchen ab. Alkohol und Benzol lösen etwas schwieriger.

Diese Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung. Alkalien nehmen die Substanz in der Kälte nicht, beim Kochen unter lebhafter Gasentwicklung (grossentheils) mit rothbrauner Farbe auf. Eine alkoholische oder Acetonlösung wird durch einen Tropfen Natronlauge tief bordeauxroth gefärbt.

In Eisessig färbt sich das Disulfid mit α-Naphtylamin nach einiger Zeit violetroth, sehr viel langsamer als das Diazomonosulfid. Auch im Verhalten gegen α-Naphtol unterscheidet es sich von letzterem sowohl in der Kälte als in der Wärme sehr erheblich. Das Monosulfid liefert bereits nach 5—10 Minuten langem Stehen in alkoholisch-wässriger Lösung auf Zusatz von Natronlauge ein intensives Rothviolet, das Disulfid unter gleichen Umständen ein dunkles Braunroth, das vielleicht einen leichten Stich ins Violette zeigt. Die Unterschiede beider Diazosulfide treten noch schärfer beim Verdünnen mit Wasser hervor. Die Färbung des Disulfids neigt zwar nach längerem Stehen mehr und mehr zum Violet, ohne indess selbst nach 4 — 5 Stunden den Farbenton zu zeigen, welchen das Monosulfid bereits nach 20 bis 30 Minuten erkennen lässt. Wenn jenes überhaupt mit alkalischen Phenolen kuppelt, so thut es dies auf alle Fälle sehr viel schwächer und langsamer als dieses.

Im Verhalten gegen Resorcin treten die Unterschiede zwar auch, aber erheblich weniger scharf hervor.

Analyse des Diazodisulfids: Ber. für $(NO_2 . C_6H_4 . N_2 . S)_2$.

Procente:	N 23.08,	S 17.58.
Gef.	»	» 23.10, 23.13,	» 17.30.

Die Einwirkung von Benzol auf Dinitrophenyldiazodisulfid

erfolgt ungleich schwieriger als diejenige auf das Monosulfid.

1.5 g wurden auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Gasentwicklung mit 30 ccm Benzol erwärmt. Der Trockenrückstand konnte nach oben angegebenen Methoden in Schwefel, Dinitrophenyldisulfid und Nitrodiphenyl zerlegt werden. Letztere entstanden in ungefähr gleicher Menge.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitrophenyldiazomonosulfid,

welches fein vertheilt in eiskaltem, mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser suspendirt ist, wurde nach mehrstündigem Einleiten als beendet angesehen. Dem etwas tiefer als das Ausgangsmaterial gefärbten Reactionsproduct lässt sich durch Ammoniak das Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid entziehen, welches durch Essigsäure in rothen Flocken ausgefällt und, wie oben beschrieben, gereinigt wird. Aus dem nicht sauren Theil lassen sich sowohl das Diazomono- wie das Disulfid unschwer in reinem Zustand abscheiden.

Das Verhalten von Iso-p-nitrodiazobenzolhydrat gegen Schwefelwasserstoff

wurde bisher nur oberflächlich untersucht. Unter den folgenden Bedingungen findet eine Reduction zu *p*-Nitrophenylhydrazin und *p*-Nitranilin statt.

5 g reines »Nitrosaminroth« (Iso $NO_2.C_6H_4.N_2ONa + aq$) werden in 60 ccm Wasser gelöst und mit 15 ccm doppeltnormaler Essigsäure versetzt. In den auf diese Weise abgeschiedenen Krystallbrei des Isodiazohydroxyds leitete man 14 Stunden lang bei einer Temperatur von — 10 bis 0° Schwefelwasserstoff ein. Die alsdann abfiltrirten braunen Krystallnädelchen wurden einer oftmals wiederholten Krystallisation aus kochendem Benzol und aus Wasser unterworfen und auf diese Weise — nicht ohne Mühe — in die zwei genannten Basen zerlegt, welche beide in reinem Zustand isolirt werden konnten. Das *p*-Nitrophenylhydrazin ist in diesem Fall ausser durch Schmelzpunkt (157°) und Farbreactionen auch noch in Form des prächtig krystallisirenden Aceton-*p*-nitrophenylhydrazons vom Schmp. 148° identificirt [1]) worden.

Oefters Wiederholung des Versuchs zeigte, dass das Mengenverhältniss der Basen sehr von zufälligen Versuchsbedingungen abhängt; bisweilen trat das Nitrophenylhydrazin sehr stark zurück gegenüber dem Nitranilin. — Die Versuche werden fortgesetzt.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

[1]) Bamberger und Sternicki, diese Berichte 26, 1306.

51. C. Schraube und M. Fritsch: Wanderungen der Diazogruppen.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Griess [1]) beobachtete an einer Mischung von Diazosulfanilsäure und salzsaurem *p*-Toluidin in wässriger Lösung, dass die Reaction nicht wie erwartet zur Bildung eines Amidoazokörpers führte, sondern ausschliesslich in dem Sinne der Bildung von Diazo-*p*-toluolchlorid und Sulfanilsäure verlief, also zu einer höchst auffallenden Wanderung der Diazogruppe Veranlassung gab.

$$SO_3H.C_6H_4.N:N.OH + H_2N.C_6H_4.CH_3 = SO_3H.C_6H_4.NH_2 + OH.N:N.C_6H_4.CH_3.$$

Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung schien uns von Interesse, namentlich in Rücksicht auf die bekannten, bei der Bildung der Diazoamidoverbindungen sich abspielenden ähnlichen Vorgänge, auf welche wir noch zurückkommen werden.

Bei der Wahl der für das Studium dieser Reaction geeigneten Verbindungen waren zwei Punkte zu berücksichtigen. Erstens musste die störende Bildung von Azokörpern möglichst vermieden werden, zweitens mussten die beiden Diazoverbindungen, die ursprünglich verwendete und die nach vollzogener Wanderung zu erwartende, derart verschieden sein, dass sie mit einfachen Mitteln sich unterscheiden liessen. Diesen Bedingungen entsprechen in vollkommenem Maasse einerseits das *p*-Toluidin, andererseits die nitrirten oder mehrfach chlorirten Basen der Benzolreihe.

So entsteht, wie sich leicht feststellen lässt, in salzsaurer Lösung aus *m*-Nitrodiazobenzolchlorid und *p*-Toluidin: Diazotoluolchlorid und *m*-Nitranilin, aus *p*-Nitrodiazobenzolchlorid und *p*-Toluidin: gleichfalls Diazotoluolchlorid und *p*-Nitranilin.

$$NO_2.C_6H_4.N:N.OH + H_2N.C_6H_4.CH_3 = NO_2C_6H_4.NH_2 + OH.N:N.C_6H_4.CH_3.$$

Bei Umkehrung der Verhältnisse dagegen, also z. B. in einer Mischung von *p*-Diazotoluolchlorid und *m*- oder *p*-Nitranilin oder Sulfanilsäure tritt eine Wanderung der Diazogruppe in saurer Lösung nicht ein.

In den oben angegebenen Fällen aber ist dieselbe unter geeigneten Umständen eine nahezu vollkommene und verläuft wie ersichtlich ganz in demselben Sinne wie bei der Darstellung der entsprechenden gemischten Diazoamidoverbindungen: denn

[1]) Griess, diese Berichte 15, 2190.

aus den Mittheilungen verschiedener Bearbeiter [1]) dieses Gebiets, namentlich aber durch H. Goldschmidt [2]), wissen wir, dass bei gemischten Diazoamidoverbindungen, welche ein elektronegatives Radical enthalten, die Imidogruppe stets auf der elektronegativen, die Diazogruppe auf der elektropositiven Seite sich befindet. So entsteht bekanntlich aus *p*-Nitranilin und *p*-Toluidin, gleichgültig welche der beiden Basen diazotirt wird, stets dieselbe Diazoamidoverbindung; es findet also für den Fall, dass man hierbei von der Diazoverbindung des *p*-Nitranilins ausgeht, auch hier eine Wanderung der Diazogruppe wie in der sauren Lösung statt.

$$NO_2C_6H_4.N:N.OH + H_2N.C_6H_4.CH_3$$
$$= NO_2.C_6H_4.NH.N:N.C_6H_4.CH_3.$$

In Uebereinstimmung damit lässt sich leicht feststellen, dass die Bildung der Diazoamidoverbindung aus Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin in neutraler Lösung in entsprechender Weise verläuft:

$$SO_3H.C_6H_4.N:N.OH + H_2N.C_6H_4.CH_3$$
$$= SO_3H.C_6H_4.NH.N:N.C_6H_4.CH_3.$$

Wir finden also in der Richtung der Wanderung der Diazogruppe vollkommene Uebereinstimmung, gleichgültig ob dieselbe sich in saurer oder neutraler Lösung vollzieht, ob dabei eine neue Diazoverbindung oder eine Diazoamidoverbindung sich bildet, ein sehr grosser Unterschied besteht dagegen in Bezug auf die Geschwindigkeit der Wanderung. In saurer Lösung bedarf eine Mischung von Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin bei 0° C. etwa 24—36 Stunden zur Vollendung derselben; in neutraler Lösung dagegen vollzieht sie sich innerhalb weniger Minuten; ähnlich liegen die Verhältnisse für die Diazonitraniline gegenüber *p*-Toluidin. Bemerkenswerth ist, dass die Wanderung um so langsamer verläuft, je mehr Säure die Mischung einer gegebenen Diazoverbindung und einer Base enthält; sie kann durch ein Uebermaass an Säure gänzlich verhindert werden.

Soweit die vorhandenen Angaben der Literatur erkennen lassen, sind gemischte Diazoamidoverbindungen ausschliesslich unter Verwendung der Säuresalze der Diazoverbindungen dargestellt worden. Dieser Umstand im Zusammenhang mit der Griess'schen Beobachtung und den daran sich anschliessenden eigenen Versuchen führte zu der Vermuthung, dass hierin auch die Ursache der bei den Diazoamidoverbindungen auftretenden Wanderung zu suchen sei. War dies der

---

[1]) Meldola und Streatfeild, diese Berichte 19, 3239; Heumann und Oeconomides, diese Berichte 20, 904; Noelting und Binder, diese Berichte 20, 3004.

[2]) H. Goldschmidt und Molinari, diese Berichte 21, 2537; H. Goldschmidt und Bardach, diese Berichte 25, 1347.

Fall, so liess sich hoffen, durch Ausschluss der Säuresalze dieselbe zu verhindern und so zu isomeren Diazoamidoverbindungen zu gelangen.

Diese letztere Erwartung hat sich nicht erfüllt, dagegen konnte festgestellt werden, dass die Alkalisalze der Diazoverbindungen einen wesentlich anderen Gang der Reaction bedingen.

Die Auswahl der für die Prüfung dieser Frage zur Verfügung stehenden Diazoverbindungen ist eine sehr begrenzte, denn von den für die Wanderung in saurer Lösung besonders geeigneten Diazoverbindungen sind die nitrirten und mehrfach chlorirten Basen hier nicht zu gebrauchen, da sie in Berührung mit Alkali bekanntlich augenblicklich in eine nicht mehr reactionsfähige Form — Isodiazoverbindungen — übergehen. Es blieb somit nur übrig, dem Verhalten der Sulfanilsäure und des *p*-Toluidins bezw. deren Diazoverbindungen in ihren gegenseitigen Beziehungen nachzuforschen.

Hierbei hat sich Folgendes ergeben: In einer Mischung von molekularen Mengen des Dinatriumsalzes der Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin in Wasser beobachtet man die Abscheidung eines schwach gelb gefärbten Körpers und die Bildung einer intensiv gelb gefärbten Lösung; Reaction auf Diazoverbindung ist nach etwa 24 Stunden nicht mehr vorhanden. Die von der Ausscheidung abfiltrirte Lösung zeigt nach der Spaltung der offenbar vorliegenden Diazoamidoverbindung durch Säure ausschliesslich Reaction der Diazosulfanilsäure. Dieses Ergebniss schien zunächst eine Bestätigung der Annahme zu erbringen, dass in alkalischer Flüssigkeit eine Wanderung der Diazogruppe nicht eintritt, und wir glaubten schon die isomere Diazoamidoverbindung

$$SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

in der Hand zu haben, zumal sich durch das Verhalten gegen Kohlensäure mit Sicherheit nachweisen liess, dass nicht etwa Isodiazoverbindung der Sulfanilsäure in der Lösung vorhanden war. Die Analyse der in Form des Baryumsalzes abgeschiedenen Verbindung liess jedoch erkennen, dass in der löslichen Substanz die Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure vorlag, der während der obigen Reaction ausgeschiedene Körper aber erwies sich als Diazoamidotoluol, dessen Menge annähernd der Menge des angewandten Toluidins entspricht.

Trotzdem die Diazogruppe unter den angegebenen Umständen zum grossen Theil nicht gewandert war, hatte also die Bildung der zu erwartenden gemischten Diazoamidoverbindung nicht stattgefunden, es war vielmehr ein Gemisch von zwei einfachen Diazoamidoverbindungen entstanden. Zu bemerken ist noch, dass bei sehr grossen Mengen von Alkali eine Wanderung der Diazogruppe zum *p*-Toluidin nicht eintritt.

Es erübrigt noch, das Verhalten von Diazotoluolnatrium gegenüber dem sulfanilsauren Natron zu erörtern. Dasselbe erschien in

sofern von ganz besonderem Interesse, als hier sich eine Wanderung der Diazogruppe in einer zu der bisher beobachteten entgegengesetzten Richtung vollzieht, indem z. Th. die Diazogruppe vom Toluidin zur Sulfanilsäure übergeht. Aber auch hier entsteht keine gemischte Diazoamidoverbindung, sondern wie in dem vorbeschriebenen Falle ein Gemisch der Diazoamidoverbindungen des *p*-Toluidins einerseits und der Sulfanilsäure andererseits in molekularem Verhältniss.

Zur Erklärung der auffallenden Thatsache, dass gemischte Diazoamidoverbindungen stets nur in einer Form auftreten, sowie zur Erklärung der bei der Bildung der Diazoamidoverbindungen sich abspielenden Vorgänge hat V. Meyer [1]) die Bildung intermediärer Additionsproducte angenommen, so z. B. für die Diazoamidoverbindung aus *p*-Toluidin und Anilin einen Körper von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} & (H) & (Cl) & H & \\ C_6H_5 & . N . & N & . N . & C_7H_7 \end{matrix}$$

aus welchem durch Abspaltung von Salzsäure die Diazoamidoverbindung entsteht.

Diese Erklärung behält ihre volle Gültigkeit für die in Vorstehendem geschilderten Vorgänge, welche sich zwischen Diazoverbindungen und Basen in saurer Lösung abspielen, und ist für diesen Fall nur dahin zu ergänzen, dass nicht eine Abspaltung von Salzsäure als weitere Phase folgt, sondern eine Spaltung der Verbindung selbst.

$$\begin{matrix} & H & Cl & H & \\ C_6H_5 & N . & N & . N . & C_7H_7 \end{matrix} = C_6H_5 . N : NCl + H_2N . C_7H_7 .$$

Für die Bildung der Diazoamidoverbindung aus Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin ist die V. Meyer'sche Erklärung ferner dahin zu ergänzen, dass nicht H . Cl, sondern H . OH als addirende Bestandtheile auftreten. Die Uebertragung aber dieser Erklärung auf die in alkalischer Lösung stattfindenden Vorgänge erschien zunächst nicht zutreffend, denn da hierbei aus dem anzunehmenden Zwischenkörper:

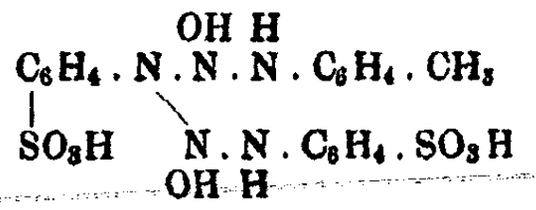
$$\begin{matrix} & H & OH & H & \\ SO_3H . C_6H_4 & . N . & N & . N . & C_6H_4 . CH_3 \end{matrix}$$

scheinbar sowohl Diazosulfanilsäure und Toluidin wie Diazotoluol und Sulfanilsäure als Spaltungsproducte auftreten, würde man zu der Annahme gezwungen, dass in alkalischer Lösung die Spaltung des Zwischenproducts an verschiedenen Stellen stattfinden könnte.

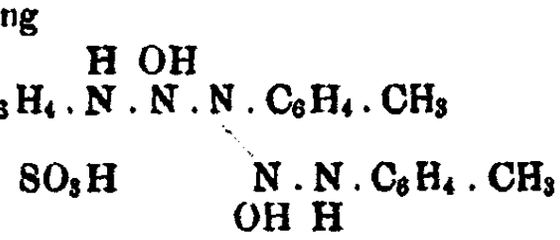
Wir glauben nun unter Beibehaltung der V. Meyer'schen Formeln für die intermediären Additionsproducte und unter Berücksichtigung der während der Umlagerungen sich abspielenden Erscheinungen eine

[1]) Diese Berichte 14, 2447.

befriedigende Erklärung für die Vorgänge in alkalischer Lösung in folgender Annahme gefunden zu haben. Aus Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin entsteht zunächst das durch obige Formel ausgedrückte Additionsproduct, auf dieses wirkt in der alkalischen Lösung Diazosulfanilsäure unter Bildung einer dem v. Pechmann'schen Bisdiazobenzolanilid ähnlichen Verbindung ein [1]). Der Eingriff dieses zweiten Moleküls Diazosulfanilsäure erfolgt in Folge stärkerer Anziehung durch den Sulfanilsäurerest an der entsprechenden Stelle, es kommt eine Verbindung von der Formel:



zu Stande, aus welcher durch Spaltung die Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure hervorgeht, während das sich abspaltende Diazotoluol mit *p*-Toluidin zu Diazoamidotoluol zusammengeht. In entsprechender Weise findet bei Einwirkung von Diazotoluol auf Sulfanilsäure in alkalischer Lösung zunächst die Bildung desselben Zwischenproducts und durch Einwirkung noch nicht in Reaction getretenen Diazotoluols auf dieses die Bildung eines der obigen isomeren Bisdiazoamidoverbindung



statt, aus welcher durch Spaltung Diazoamidotoluol und Diazosulfanilsäure ensteht, welch letztere mit noch vorhandener Sulfanilsäure sich zu der entsprechenden Diazoamidoverbindung vereinigt.

Experimenteller Theil.

Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin.

a) In saurer Lösung. Die Griess'schen Angaben können wir in einigen Punkten ergänzen: 1.84 g Diazosulfanilsäure und etwa 2 g *p*-Toluidinchlorhydrat in 250 ccm Wasser gelöst, lassen nach etwa 1 Stunde bereits die Anwesenheit von Diazotoluol erkennen; die Menge desselben nimmt stetig zu, nach etwa 24 Stunden ist die Wandlung nahezu beendet. In Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Diazotoluolchlorids ist die Temperatur bei 0° zu halten. Der Verlauf der Wanderung ist durch Mischen von Proben mit alkalischer β-Naph-

[1]) H. v. Pechmann und L. Frobenius, diese Berichte 27, 704 und 28, 170.

tollösung leicht quantitativ zu verfolgen, da das *p*-Toluolazo-β-naphtol vollkommen unlöslich, der Azokörper aus Diazosulfanilsäure und β-Naphtol dagegen leicht löslich ist, die Anwesenheit von *p*-Toluidin aber auf die Farbstoffbildung keinen Einfluss ausübt.

Wird die obige Mischung von vornherein mit 10 ccm Salzsäure (30 pCt. HCl) versetzt, so wird die Wanderung bedeutend verlangsamt, so dass sie nach 3 Tagen noch bei weitem nicht beendet ist; ein Zusatz von 100 ccm Salzsäure aber verhindert die Wanderung vollkommen.

b) In neutraler Lösung. 18.4 g Diazosulfanilsäure in 200 ccm Wasser suspendirt geben auf Zusatz einer Lösung von 22 g *p*-Toluidin in 80 ccm Alkohol sofort einen dicken gelben Krystallbrei; Diazosulfanilsäure ist nach wenigen Minuten nicht mehr nachweisbar. Der ausgeschiedene Körper ist das Toluidinsalz der Diazoamidoverbindung $SO_3H . C_6H_4 . NH . N : N . C_6H_4CH_3$. Nach dem Verdünnen mit Wasser kann man dasselbe mit 4 g Natronhydrat als Natronsalz lösen unter Abscheidung von Toluidin. Aus dieser Lösung krystallisirt bei genügender Concentration nach mehreren Tagen das Natronsalz der Diazoamidoverbindung in centimeterlangen, sehr dünnen, blassgelben Blättern; Anwesenheit eines Ueberschusses an Natronhydrat, welches offenbar die Bildung eines Dinatriumsalzes unter starker Gelbfärbung der Lösung veranlasst, hindert die Krystallisation nicht, begünstigt vielmehr dieselbe. Beim Ansäuern einer Lösung des Natronsalzes tritt sofort Spaltung ein in Sulfanilsäure und Diazotoluolchlorid. Auf Zusatz von Chlorcalcium scheidet sich auch aus sehr verdünnten Lösungen ein Kalksalz in glänzenden blassgelben Schuppen aus; noch schwerer löslich ist das auf gleiche Weise erhältliche Baryumsalz.

Analyse des Natronsalzes: Ber. für $SO_3NaC_6H_4 . NH . N : N . C_6H_4 . CH_3$.
Procente: Na 7.3, N 13.4, S 10.2.
Gef. » » 6.7, » 12.9, » 10.0.

Analyse des Kalksalzes: Ber. für $SO_3CaC_6H_4 . NH . N : N . C_6H_4 . CH_3$.
Procente: Ca 6.4, S 10.3.
Gef. » » 6.18, » 9.6.

c) in alkalischer Lösung. Eine Lösung von 18.4 g Diazosulfanilsäure in 200 ccm Wasser und 8 g Natronhydrat mit 12 g fein vertheiltem *p*-Toluidin in 200 ccm Wasser versetzt (*p*-Toluidin aus der Lösung des Chlorhydrats mit Sodalösung gefällt) lässt sogleich den Beginn einer Reaction durch Gelbfärbung der Mischung erkennen. Die Reaction auf Diazoverbindung im Auslauf auf Papier ist jedoch erst nach etwa 24 Stunden verschwunden.

Zur Abscheidung der nach Verlauf dieser Zeit in Lösung befindlichen Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure wird die filtrirte Flüssigkeit zunächst mit Chlorbaryumlösung versetzt, man filtrirt von etwas

ausgeschiedenem Baryumcarbonat ab und giebt nun Chlorammonium zu dem Filtrat, bis dieses nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Es erfolgt hierbei Ausscheidung eines Baryumsalzes, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in Wasser, auf Zusatz von Lauge bildet sich ein leicht lösliches Baryum-Natronsalz unter intensiver Gelbfärbung der Lösung. Bei Zusatz von Säure tritt sofort Spaltung ein.

Analyse des Baryumsalzes: Ber. für $\begin{matrix} C_6H_4.NH.N:N.C_6H_4 \\ SO_3 \quad\quad Ba\text{-----}SO_3 \end{matrix}$

Procente: S 13.0, N 8.5.

Gef. » » 13.0, » 8.3.

Verringert man bei obiger Reaction die Alkalimenge, so ist der Verlauf insofern ein etwas anderer, als neben der Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure auch die gemischte Diazoamidoverbindung, $SO_3H.C_6H_4.NH.N:N.C_6H_4CH_3$ auftritt und das sich bildende Diazoamidotoluol sich in vollkommen reinem Zustand abscheidet.

Diazotoluol und Sulfanilsäure.

Diazotoluolchlorid und Sulfanilsäure wirken bei Gegenwart von Mineralsäure nicht auf einander ein. Diazotoluolchlorid und sulfanilsaures Natron bilden in normaler Weise Diazoamidoverbindung. Zwischen Diazotoluolnatrium und sulfanilsaurem Natron dagegen verläuft die Reaction wie erwähnt im Sinne der Bildung zweier Diazoamidoverbindungen. Eine 10.7 g *p*-Toluidin entsprechende Menge von Diazotoluolchlorid in 150 ccm Eiswasser wird mit einer zur Bildung des Natronsalzes der Diazoverbindung nöthigen Menge Natronhydrat, sowie einem Ueberschuss desselben von 25 pCt. versetzt; mischt man hierzu eine Lösung von 20 g sulfanilsaurem Natron in 200 ccm Wasser, so tritt nach einiger Zeit eine milchige Trübung ein unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Lösung; die Trübung nimmt zu und nach Verlauf einiger Stunden ist ein Niederschlag abgeschieden, dessen Menge nach etwa 24 Stunden das Maximum erreicht hat, zu dieser Zeit ist auch keine Reaction auf Diazoverbindung mehr vorhanden. — Im Filtrat befindet sich die Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure, der unlösliche Körper ist im Wesentlichen Diazoamidotoluol. Wird an Stelle des Natronhydrats die äquivalente Menge Soda angewendet, so entsteht fast ausschliesslich die mehrerwähnte gemischte Diazoamidoverbindung, welche sich in Form von Gallerte abscheidet.

p-Nitrodiazobenzolchlorid und *p*-Toluidin.

a) in sauer Lösung. *p*-Nitrodiazobenzolchlorid mit *p*-Toluidinchlorhydrat gemischt bildet bekanntlich trotz Anwesenheit der Mineralsäure reichlich Diazoamidoverbindung, will man daher die Wanderung der Diazogruppe in Lösung unter Vermeidung der Bildung

von Diazoamidoverbindung vornehmen, so ist ein grosser Zusatz von Salzsäure nothwendig, welche andererseits freilich die Geschwindigkeit der Wanderung stark beeinträchtigt.

Eine Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolchlorid, dessen Menge 1.38 g *p*-Nitranilin entspricht, wird auf 100 ccm verdünnt, hierzu giebt man 75 ccm Salzsäure von 30 pCt. und eine Lösung von etwa 2 g *p*-Toluidinchlorhydrat in 150 ccm Wasser. Die Wanderung der Diazogruppe ist nach etwa 12stündigem Stehen bei 0° deutlich erkennbar, sie schreitet bei längerem Stehen ununterbrochen fort, ist jedoch nach 3 Tagen noch nicht beendet.

Zur Erkennung des jeweiligen Standes der Wanderung bedient man sich am besten einer stark sauren Mischung von α-Naphtylaminchlorhydrat mit Salzsäure (18.0 g α-Naphtylaminchlorhydrat auf 1 L Wasser mit 200 ccm Salzsäure von 30 pCt.) Eine derartige saure Mischung vermag nicht mehr mit der Diazoverbindung des *p*-Toluidins unter Bildung eines Azokörpers zu reagiren, sie combinirt jedoch mit der Diazoverbindung des *p*-Nitranilins. Bringt man daher das obige Reactionsgemisch nach etwa 1tägigem Stehen mit dem sauren Naphtylaminchlorhydrat zusammen, so scheidet sich innerhalb einiger Minuten das *p*-Nitrobenzolazo-α-Naphtylamin vollständig aus, während das Diazotoluol in Lösung bleibt. Um dasselbe in der Mutterlauge nachzuweisen, neutralisirt man mit Soda, wodurch die Combination des Diazotoluols mit dem α-Naphtylamin ermöglicht wird, der entstandene gelbe Amidoazokörper lässt sich an der violetten Färbung, welche er mit Salzsäure annimmt, erkennen.

b) in neutraler bezw. schwach saurer Lösung entsteht der bekannte Diazoamidokörper, welcher in fein vertheiltem Zustand besser in alkoholischer Lösung mit Salzsäure leicht gespalten wird; als Spaltungsproducte treten, wie bei einer nach vorstehenden Angaben ausgeführten Untersuchung sich ergiebt, ausschliesslich Diazotoluol und *p*-Nitranilin auf, die Methode der Spaltung durch Salzsäure in der Kälte und nachfolgende Combination der entstandenen Diazoverbindung erscheint sonach für die vorbesprochenen Fälle als eine einfache und befriedigende Methode.

Laborat. der Badischen Anilin u. Sodafabrik, 17. Januar 1896.

52. E. Erlenmeyer jun.: Zur Kenntniss der Diphenyloxäthylaminbasen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Von einem Körper der Formel $C_6H_5 . CHOH . CHNH_2 . C_6H_5$ hat man auf Grund der van 't Hoff'schen Theorie zwei inactive Modificationen zu erwarten. Als die eine inactive Modification ist das Diphenyloxäthylamin vom Schmelzpunkt 161° aufzufassen, welches zuerst von Goldschmidt und N. Polonowska[1]) durch Reduction des Benzoïnoxims und danach auch durch Reduction des Benzilmonoxims erhalten worden war. Als die zweite inactive Modification habe ich[2]) vor Kurzem eine Base angesprochen, — die auf noch nicht aufgeklärte Weise aus Benzaldehyd und Glycocoll entsteht, — und zwar auf Grund ihrer Umwandlung in Isobydrobenzoïn auf dem Wege der Diazotirung. Diese Base zeigt in reinem Zustand den Schmelzpunkt 129 — 30°. Besonders charakteristisch für dieselbe ist die Krystallform des salzsauren Salzes, wie es sich aus Methylalkohol abscheidet. Aus diesem Lösungsmittel erhält man nämlich das Salz in prachtvollen, centimetergrossen, sechsseitigen Tafeln, die aus der Lösung herausgenommen alsbald verwittern, mithin Krystallmethylalkohol enthalten. Aus verdünnter Salzsäure erhält man dagegen das Salz in rechtwinklich begrenzten Blättchen, deren eine Ecke jedoch meist abgestumpft erscheint.

Neben der Base vom Schmelzpunkt 161° hat nun N. Polonowska bei der Reduction des Benzilmonoxims eine andere Base vom Schmp. 128° erhalten, welche aber der geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte, und ich sprach l. c. die Vermuthung aus, dass diese Base, der Herkunft und dem Schmelzpunkt entsprechend, wohl mit der meinigen identisch sei.

Ferner habe ich auf Grund der Eigenschaft des Isohydrobenzoïns, sich in enantiomorph ausgebildeten Krystallen abzuscheiden, geäussert, dass dasselbe sowie die von mir aufgefundene Base, die mit dem Isohydrobenzoïn in genetischem Zusammenhang steht, wohl dem Traubensäuretypus zuzurechnen sei.

Diese letztere Annahme wurde durch Feist und Arnstein[3]) bestätigt, indem dieselben das durch Reduction von Benzildioxim erhaltene Diphenyläthylendiamin einerseits in optisch active Componenten spalten und andererseits auf dem Wege der Diazotirung in eine niedrig schmelzende Base der Formel $C_6H_5CHOH . CHNH_2 . C_6H_5$ und in Isohydrobenzoïn verwandeln konnten.

---

[1]) Diese Berichte 20, 492 und 21, 483. [2]) Diese Berichte 28, 1866.
[3]) Diese Berichte 28, 3167.

Danach müsste nun die Base vom Schmp. 161° durch Diazotirung in Hydrobenzoïn übergeführt werden können. Mit einer kleinen Menge habe ich bisher die Diazotirung durchgeführt, erhielt aber statt des erwarteten Hydrobenzoïns einen Körper, der seinem Verhalten und dem Schmelzpunkt nach identisch ist mit dem Isotoluylenalkohol von Limpricht und Schwanert [1]), von dem Breuer und Zincke [2]) sagen:

»Aus den letzten Laugen (des Hydrobenzoïns) schieden sich lange, feine Nadeln ab, welche ganz das Aussehen einer reinen Verbindung hatten und constant bei 95° schmolzen. Sie erwiesen sich aber als ein Gemenge von Hydro- und Isohydrobenzoïn. Beide Alkohole konnten durch häufiges Umkrystallisiren aus heisser 50procentiger Essigsäure getrennt werden«.

Zu dieser Trennung reichte die vorhandene Substanzmenge nicht hin. Besonders in Anbetracht der im Folgenden beschriebenen Beobachtungen werde ich diesen Versuch sobald wie möglich in grösserem Maassstabe wiederholen.

Was aber meine erste Vermuthung über die Identität meiner Base mit der von N. Polonowska erwähnten anlangt, so ist dieselbe insofern bestätigt worden, als Söderbaum [3]) nachwies, dass auch bei der Reduction des Benzoïnoxims neben der hochschmelzenden Diphenyloxäthylaminbase eine bei 129—130° schmelzende Base entsteht, welche in der That die Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO$ zeigt.

Es erschien mir nun sehr wünschenswerth, die Base von Söderbaum direct mit der meinigen zu vergleichen, und ich richtete daher an Hrn. Söderbaum die Bitte, mir wenn möglich etwas von seinem Originalpräparat zu übersenden.

Hr. Söderbaum entsprach meiner Bitte in liebenswürdigster Weise, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage, und übersandte mir den Rest seines Materials, etwa 0.1 g, mit dem Bemerken, dass das übersandte Präparat noch nicht vollkommen rein sei.

Die Untersuchung dieses Präparates hat mich nun zu dem folgenden merkwürdigen Resultat geführt.

Ich löste die Base in mässig verdünnter Salzsäure in der Wärme auf. Beim Erkalten gestand die Lösung zu einer Gallerte, ein Verhalten, das ich auch bei der Bearbeitung meiner Base öfter beobachtet hatte, das jedoch bei meiner reinen Base nicht zu beobachten war. Es gelang ohne Schwierigkeit, das salzsaure Salz der Base von Söderbaum in krystallinischem Zustande zu erhalten. Die Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet und sodann aus Methylalkohol

---

[1]) Ann. d. Chem. 160, 193. [2]) Ann. d. Chem. 198, 152.
[3]) Diese Berichte 28, 2523.

krystallisirt. Aber statt der erwarteten sechsseitigen Blättchen erhielt ich Nadeln. Das so aus Methylalkohol krystallisirte Salz wurde nun öfter aus verdünnter Salzsäure krystallisirt. Dabei konnte ich deutlich zweierlei Krystalle unterscheiden, einmal rechtwinklige Blättchen von dem Habitus des salzsauren Salzes meiner Base und dreiseitige zugespitzte Nadeln mit gewölbten Flächen. Schliesslich ist es mir gelungen, beide Arten von Krystallen mechanisch zu trennen und sie Hrn. Dr. Bruhns zur krystallographischen Untersuchung zu übergeben.

Weiterhin hatte ich, wie erwähnt, beobachtet, dass das salzsaure Salz meiner reinen Base nicht das Vermögen zeigt, sich gallertartig abzuscheiden, wohl aber hatte ich diese Eigenthümlichkeit an noch nicht völlig reinen Präparaten bemerkt, es war daher anzunehmen, dass die Base, deren salzsaures Salz diese Eigenschaft zeigt, wenn auch in untergeordneter Menge, bei meiner Reaction entsteht. In der That gelang es mir nun, sowohl aus den methylalkoholischen Mutterlaugen des salzsauren Salzes, als auch aus den Mutterlaugen, aus denen die Rohbase abgeschieden war, Basengemische abzuscheiden, deren salzsaure Salze diesen gallertartigen Zustand zeigten. Durch wiederholte Krystallisation, die durch das Auftreten dieses gelatinösen Zustandes sehr erschwert wird, konnte ich auch hier eine Trennung erzielen in spitze dreiseitige Krystalle und in die rechtwinklig begrenzten Blättchen, wie bei der unreinen Söderbaum'schen Base.

Endlich habe ich selbst Benzoïnoxim mit Natrium und Alkohol reducirt und konnte aus der Mutterlauge der bei 161° schmelzenden Base eine ziemliche Menge einer niedrig schmelzenden Base neben einem nicht basichen Körper mit Aether extrahiren. Von dieser Base löste ich in warmer Salzsäure und liess erkalten. Der Inhalt des Gefässes erstarrte vollkommen gallertartig. Nach drei Tagen jedoch war die Gallerte verschwunden und an ihrer Stelle befanden sich sechsseitige Säulen, die offenbar das salzsaure Salz der von Söderbaum beschriebenen reinen Base vorstellten. Die Krystalle waren vollkommen einheitlich und konnten gemessen werden.

Die wesentlichsten Resultate der krystallographischen Untersuchung, die in liebenswürdigster Weise von Hrn. Privatdocent Dr. Bruhns ausgeführt worden ist und welche ausführlich zugleich mit der chemischen Untersuchung an anderem Orte mitgetheilt werden soll, sind die folgenden:

Die Krystalle, die ich bei der Reduction des Benzoïnoxims erhalten hatte, sind dünne Prismen, die sich auf Grund ihrer optischen und geometrischen Eigenschaften als hexagonal erweisen.

Die dreiseitigen zugespitzten Krystalle, sowohl die, welche ich aus dem Söderbaum'schen Präparat, als die, welche ich aus den Mutterlaugen meiner Base erhalten hatte, gehören demselben System

an und unterscheiden sich von den obigen Krystallen nur unwesentlich durch ungleichmässige Entwicklung ihrer Flächen.

Endlich die dünntafeligen Krystalle, in denen sich das reine salzsaure Salz meiner Base aus verdünnter Salzsäure abscheidet, sind identisch mit den gleich aussehenden Tafeln des salzsauren Salzes, welche ich aus der übersandten Probe trennen konnte, wie ihre Formentwicklung, ihre optischen Eigenschaften (Lage der optischen Axen und Dispersion) und die Winkelgrössen, soweit dieselben bisher messbar waren, beweisen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das salzsaure Salz der Base vom Schmelzpunkt 161° krystallographisch wesentlich von den beiden anderen verschieden ist.

Aus der vorstehenden chemischen wie krystallographischen Untersuchung geht also mit Bestimmtheit hervor, dass sich bei der Reduction des Benzoïnoxims neben der Base (Schmp. 161°) in der That dieselbe Base bildet, wie bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll. Ferner aber zeigt es sich, dass bei beiden Reactionen noch eine andere Modification einer Base derselben rationellen Formel entsteht, die bei der Benzoïnreduction aber als Hauptproduct und bei meiner Reaction als Nebenproduct auftritt.

Ob man es hier mit Polymorphie oder Isomerie zu thun hat, darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier ein ähnlicher Fall von Isomerie zu verzeichnen ist, wie ihn neulich Liebermann und Finkenbeiner[1]) bei den Säuren der Formel $C_6H_5.CHCl.CHCl.COOH$ constatirt haben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Chemisches Institut der Universität Strassburg i. E.

53. Hugo Schiff: Biuretreactionen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Biuret wird vortheilhaft dargestellt, indem man trockenen Harnstoff in einer konischen Kochflasche durch trockene Salzsäure zunächst in den flüssigen salzsauren Harnstoff überführt und diesen dann allmählich bis gegen 130° erhitzt. Von der schwammig aufgeblasenen weissen Masse wird die Salzsäure abgesaugt und dann Salmiak und etwas Harnstoff durch wenig Wasser ausgezogen. Der Rückstand besteht aus Biuret und Cyanursäure.

Eine elegante quantitative Trennung beider erzielt man durch verdünntes weingeistiges Kali, wobei auf je 10 g Gemenge nicht

[1]) Diese Berichte 28, 2235.

mehr als 6 g Kalihydrat und 100—150 ccm Weingeist anzuwenden sind. Am Rückflusskühler gekocht bleibt Kaliumcyanurat ungelöst, während das Biuret vollständig in die Lösung übergeht. Die Ausbeute an Biuret beträgt 45—50 pCt. des Harnstoffes.

Biuretkali.

Krystallisirt zum Theil beim Erkalten der weingeistigen Lösung in Nadeln aus. In weingeistiger Kalilauge ist es wenig löslich, erleidet durch dieselbe auch beim Kochen nur äusserst langsame Zersetzung. Wasser zersetzt es, ebenso die Kohlensäure der Luft oder das Erwärmen im Luftbad auf etwa 90°. Seine Zusammensetzung ist $C_2H_5N_3O_2$, KOH.

Durch Erhitzen mit Jodalkylen wird Biuret zurückgebildet. — Wie Kalihydrat verhält sich auch weingeistiges Natron. Die betreffende Verbindung hat auch die gleiche Zusammensetzung $C_2H_5N_3O_2$, NaOH.

Biuretquecksilberoxyd.

Aus heisser wässriger Biuretlösung fällt Mercurinitrat ein weisses Krystallpulver. Wird das Filtrat durch verdünnte Kalilauge oder durch Kaliumcarbonat zum Theil neutralisirt, so erhält man eine zweite Verbindung in sehr schwach gelblichen käsigen Flocken. Die Verbindungen haben die Zusammensetzung:

$$C_2H_5N_3O_2, HgO \quad \text{und} \quad Hg(C_2H_4N_3O_2)_2, 2HgO.$$

Biuret mit Kupfersalzen.

Nicht zu verdünnten wässrigen oder weingeistigen Lösungen von Kupferoxydsalzen wird durch Biuret ein Theil des gelösten Salzes entzogen, indem sich hellblaue krystallisirte Verbindungen bilden, welche durch Erwärmen mit mehr Wasser theilweise zersetzt werden. Sie sind wasserfrei. Analysirt wurden die Verbindungen:

$$SCuO_4, 2C_2H_5N_3O_2,$$
$$N_2CuO_6, 2C_2H_5N_3O_2,$$
$$CuCl_2, 2C_2H_5N_3O_2.$$

Analoge Verbindungen wurden aber auch mit anderen löslichen Kupfersalzen erhalten.

Biuretkupferoxydkali.

Es ist dies die altbekannte, die sogen. Biuretreaction bewirkende, aber bis heute nicht rein erhaltene und nicht analysirte Verbindung. Bei dieser Reaction tritt die Säure des Kupfersalzes nicht in die rothe Verbindung ein. Sie wurde unter Beachtung der Mengenverhältnisse in verschiedener Weise erhalten.

1. Durch Zersetzung der vorerwähnten Biuretkupfersalze mit Normalkali (4 Mol.).

2. Durch gegenseitige Zersetzung von Biuretkali mit Biuretkupfersalzen.

3. Durch Auflösen von frisch bereitetem lufttrocknem Kupferhydroxyd in conc. wässrigem Biuretkali und Ausfällen durch 2proc. alkoholische Kalilauge.

4. Aus Biuretkali, conc. wässrigem Kupferacetat und Ausfällen durch weingeistiges Kali (beste Methode).

Nochmals aus sehr concentrirter wässriger Lösung durch 2proc. alkoholische Kalilauge gefällt, erhält man zunächst rothe Klumpen, welche sich aber in der Flüssigkeit allmählich in tief rosenrothe Blätter oder in prachtvolle Büschel von langen, carmoisinrothen Nadeln umwandeln. Sie sind in Wasser äusserst löslich. Die Lösung ist stark alkalisch und nicht durch Papier filtrirbar. An der Luft zieht sie Kohlensäure an, entfärbt sich allmählich und setzt Kupferhydroxyd ab. Unter schwach alkalischem Weingeist habe ich die Nadeln nun ungefähr ein Jahr fast unverändert aufbewahren können.

Die quantitativen Synthesen, die Zersetzung gewogener Mengen durch Normalsalzsäure, sowie die gewichtsanalytischen Daten führen zur Zusammensetzung

$$Cu(OH)_2,\ 2KOH,\ 2C_2H_5N_3O_2.$$

Aus später darzulegenden Gründen glaube ich die Metalle mit den Amidogruppen verbunden annehmen zu müssen. Es führt dies zu folgender Formel:

$$HN<\begin{matrix}CO\,.\,H_2\overset{OH}{\overset{|}{N}}-Cu-\overset{OH}{\overset{|}{N}}H_2\,.\,CO\\ CO\,.\,H_2N\,.\,K\quad K\,.\,NH_2\,.\,CO\end{matrix}>NH.$$

Zersetzt man gewogene Mengen durch genau 2 Mol. Normalsalzsäure, so erfolgt Entfärbung unter Abscheidung von Kupferhydroxyd.

Biuretnickelverbindungen.

Das einzige Metall, mit dessen Salzen ich bis jetzt bei Biuret und verwandten Verbindungen ein den Kupfersalzen gleiches Verhalten beobachten konnte, ist das Nickel. Wo aber das Kupfer rothe oder violette Verbindungen liefert, giebt das Nickel gelbe Derivate.

Die Biuretnickelsalze sind blassgrüne krystallisirte Verbindungen, welche durch heisses Wasser leichter zersetzt werden als die entsprechenden Kupferderivate.

Analysirt wurden:

$$NiSO_4,\ 2C_2H_5N_3O_2,$$
$$NiCl_2,\ 2C_2H_5N_3O_2.$$

In concentrirterer Kalilauge lösen sie sich leicht mit tiefgelber Farbe. Bei Anwendung von Nickelacetat kann die gelbe Verbindung in kleinen Blättchen durch Weingeist ausgeschieden werden.

Kobaltsalze verbinden sich ebenfalls mit Biuret, aber mit Alkalien tritt keine Reaction ein, welche mit derjenigen der Kupfer- oder Nickelverbindungen vergleichbar wäre.

Wird bei der sogen. Biuretreaction der Eiweisskörper das Kupfersalz durch ein Nickelsalz ersetzt, so erhält man ebenfalls gelbe bis orangefarbene Verbindungen. Wie bei Biuret können auch bei den Eiweisskörpern die charakteristischen violetten und tiefgelben Färbungen durch die Hydroxyde von Kupfer und Nickel erhalten werden. Es mag hier an die analoge lösende Wirkung von Kupferoxydammoniak und Nickeloxydammoniak erinnert werden.

Der rothvioletten Kupferverbindung des Dicyandiamidins (Imidobiuret) steht eine hellgelbe Nickelverbindung zur Seite, welche in kleinen Blättchen krystallisirt erhalten werden kann.

Von den Alkylderivaten des Biguanids (Diimidobiuret) sind bereits früher von Emich (Monatsh. 1883) und von Smolka und Friedreich (das. 1889) solche analoge violetrothe Kupfer- und gelbe Nickelverbindungen dargestellt worden. Nach den vorliegenden Analysen tritt in diese Derivate der Imidobiurete kein Alkali ein. Die stark basischen Verbindungen scheinen hier das Alkali ersetzen zu können.

Biuretreactionen anderer Diamide.

Ohne in dieser vorläufigen Mittheilung auf Einzelheiten einzugehen, fasse ich meine diesbezüglichen Erfahrungen in einigen kurzen Sätzen zusammen:

Verbindungen, welche Imidocarbonylgruppen (—CO.NH) auch in grösserer Anzahl ringförmig gebunden enthalten, wie z. B. viele Derivate der Harnsäure, Monoureïde etc. geben keine Biuretreaction.

Auch ein einziges freies (endständiges) Amidocarbonyl (—CO.NH_2) ist zur Hervorrufung der Biuretreaction nicht genügend.

Succinyldiureïd, $\begin{matrix}CH_2.NH.CO.NH_2\\ CH_2.NH.CO.NH_2\end{matrix}$, und ähnlich constituirte Orthoureïde der Benzolkohlenwasserstoffe, sowie die durch Aldehydresidua verbundenen Harnstoffe geben keine Biuretreaction.

Zur Hervorrufung der Reaction bedarf es mindestens zweier Gruppen (—CO.NH_2), welche im Molekül an ein einziges Atom Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden oder durch eine oder mehrere Gruppen (—CO.NH) in offener Kette vereinigt sind.

Beide Gruppen (—CO.NH_2) können auch direct vereinigt sein, und es ist auffallend, dass bis heute die Biuretreaction des Oxamids nicht entdeckt worden ist. Nachstehende Zusammenstellung einiger typischer Verbindungen, welche die Reaction geben, soll das oben Bemerkte erläutern:

Oxamid . . . . . $\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$

Hydroxyloxamid . . . . . $\begin{matrix}CO.NH.OH\\CO.NH_2\end{matrix}$

Biuret . . . . . $NH<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$

Malondiamid . . . . . $CH_2<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$

Oxaluramid . . . . . $\begin{matrix}CO.CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$

Oxalyldiureïd (Grimaux) . . $\begin{matrix}CO.NH.CO.NH_2\\CO.NH.CO.NH_2\end{matrix}$

Die Biuretreaction wird aber nicht mehr erhalten mit

Hydrazodicarbonamid . . . $\begin{matrix}NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$

Carbonyldiureïd . . . . . $\begin{matrix}CO.NH.CO.NH_2\\NH——CO.NH_2\end{matrix}$
(Schmp. 232°)

Succinyldiamid . . . . . $\begin{matrix}CH_2.CO.NH_2\\CH_2.CO.NH_2\end{matrix}$

aber sie tritt intensiv ein mit

Isosuccinyldiamid, $CH_3.CH(CO.NH_2)_2$,

Schmp. 213°, in welchem die beiden Amidocarbonyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Reaction ist auch für andere ähnliche Derivate des Malonamids zu erwarten (Tartronamid, Mesoxalamid u. s. w.), welche ich bis jetzt noch nicht geprüft habe.

Substituirte Biurete (Diphenylbiuret, Benzalbiuret, Acetylbiuret) geben die Reaction nicht mehr, aber sie tritt noch mit Phenyloxamid ein.

In allen Fällen in welchen man mit Kupfersalzen die sogenannte Biuretreaction erhält, tritt mit Nickelsalzen die gelbe Verbindung auf.

Aus Vorstehendem ergiebt sich auch, weshalb im Kaliumkupferbiuret das Metalloxyd mit den Amidogruppen verbunden angenommen wurde.

Biuretreaction der Eiweisskörper.

Die Reaction tritt bei vielen derselben bekanntlich sehr intensiv ein, und es wurde bereits bemerkt, dass auch die entsprechende Nickelreaction sehr intensiv (orangefarben) erhalten wird. Gleichwohl ist die Annahme, welcher man früher zuneigte, nämlich dass die Eiweisskörper Biuretgruppen enthalten müssten, nicht mehr unumgänglich.

Es könnten auch Guanid- oder Oxamidgruppen darin vorkommen, oder andere Gruppen, welche den oben erwähnten Verbindungen entsprechen.

Für die wohl noch einer sehr fernen Zukunft vorbehaltene Discussion der chemischen Constitution dieser Körper darf man aber nach dem Vorstehenden doch annehmen, dass im Eiweissmolekül mindestens zwei freie, nicht substituirte Amidogruppen vorhanden sein müssen, welche nebst den zugehörigen CO- oder C(NH)-Gruppen nicht an einen Kohlenstoffring, sondern an ein einziges Kohlenstoffatom oder in offener Verkettung an Amidocarbonyle gebunden sind. Die Gruppe, welche in den unzersetzten Eiweisskörpern die Biuretreaction giebt, wäre hiernach unabhängig von derjenigen, welche bei der Zersetzung dieser Körper als Tyrosin auftritt.

Wäre die bei der Biureaction des Eiweiss entstehende violette Verbindung analysenrein zu erhalten, so könnte jetzt schon durch die Analyse festgestellt werden, ob für eine gegebene empirische Formel, etwa für die von Lieberkühn mit C_{79}, die zur Bildung der Kaliumkupferverbindung nöthigen 4 Amidogruppen in einem einzigen solchen Atomcomplex vorhanden sind, oder ob es dazu zweier solcher Complexe bedarf, und wie es sich in dieser Beziehung mit denjenigen Eiweisskörpern verhält, welche, wie z. B. Leim oder Peptone, eine weit schwächere Reaction geben, als die Alkalialbuminate. Die Molekulargrösse des Albumins könnte in solcher Weise allerdings nicht bestimmt werden, wohl aber wären solche Analysen geeignet, diesen Werth in engere Grenzen einzuschliessen.

Florenz. Universitätslaboratorium.

---

54. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber (B, 3-)Methylindazol.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Vor längerer Zeit hat Fr. H. Hans Müller [1]) bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine schwefelsaure Lösung von Nitro-*a*-*m*-xylidin (Schmp. 76°) statt des erwarteten Nitro-*a*-*m*-xylenols eine viel stickstoffreichere Substanz erhalten und ihr auf Grund zahlreicher Analysen die Formel $C_8H_8N_3O_2$ zuertheilt, »deren Structur möglicherweise durch die Formel

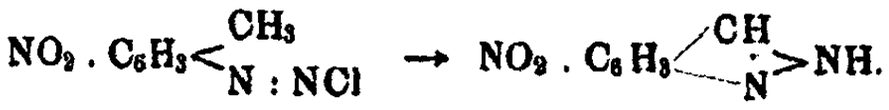
$$NH_2 . C_6H_3 . N<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}>N . C_6H_3 . NO_2$$

ausgedrückt wird.«

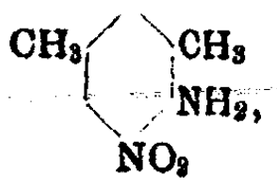
[1]) Beitrag zur Kenntniss des *a*-*m*-Xylidins. Inaug.-Diss. Berlin 1883, S. 20.

Zur Zeit als Müller seine Versuche im hiesigen Laboratorium ausführte (1880—1882) waren die Indazole noch unbekannt.

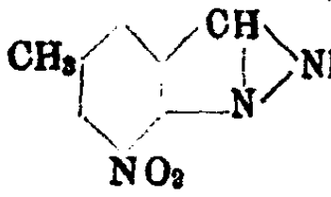
Die Vermuthung, dass die fragliche Verbindung Müller's der Indazolreihe angehöre, lag nun nahe, seit Witt, Noelting und Grandmougin [1]) sowie Heusler [2]) gezeigt haben, dass gewisse Diazoverbindungen, welche die Diazogruppe in Orthostellung zu einer Methylgruppe enthalten, in Indazole überzugehen vermögen; so entsteht z. B. Nitroindazol aus diazotirtem Nitro-*o*-toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:2:4$):



Das von Müller benutzte Nitro-*a*-*m*-xylidin vom Schmp. 76° hat nun bekanntlich die Constitution



so dass also die Möglichkeit für die Bildung eines Indazolderivates



(B 1.3-)Nitromethylindazol = $C_8H_7N_3O_2$

gegeben war.

Diese Formel $C_8H_7N_3O_2$ unterscheidet sich von der Müller'schen $C_8H_8N_3O_2$ zwar um ein Wasserstoffatom, stimmt aber, wie ein Blick auf die folgende Zusammenstellung zeigt, nahezu ebenso gut auf die von ihm gefundenen Zahlen:

Ber. für $C_8H_8N_3O_2$		Gefunden im Mittel	Ber. für $C_8H_7N_3O_2$
C	58.9	53.9	54.2
H	4.5	4.5	4.2
N	23.6	23.3	23.7

Wir haben deshab versucht, aus dem vermeintlichen Nitromethylindazol die Nitrogruppe abzuspalten, um in ähnlicher Weise, wie dies Witt, Noelting und Grandmougin beim Nitroindazol durchgeführt haben, zum zugehörigen Indazol, also dem noch unbekannten (B 3-)Methylindazol zu gelangen.

Dies haben wir schliesslich erreicht, wie folgende Beschreibung ersehen lässt.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Nitroxylidin $C_6H_2(CH_3^{(1)}\ CH_3^{(3)}\ NH_2^{(4)}\ NO_2^{(5)})$ Schmp. 76°.

200 g käufliches *a*-*m*-Xylidin werden mit 170 g Essigsäureanhydrid versetzt, 10 Minuten lang gekocht, dann in eine heisse Mischung von

[1]) Diese Berichte 23, 3635; 25, 3149. [2]) Ebend. 24, 4156.

4.5 L Wasser und 1¼ L Alkohol eingegossen und die klare Lösung über Nacht erkalten gelassen, wobei sich 210 g *a*-*m*-Acetxylid abscheidet, welches zwar schon bei 119° statt bei 127° schmilzt, aber für die weitere Umsetzung genügend rein ist. Zur Nitrirung schüttet man die völlig trockne Acetylverbindung in Portionen von je 50 g mit einem Male in je 250 ccm Salpetersäure (d = 1.40), welche auf 5 — 10° abgekühlt ist, worauf die Temperatur zunächst um einige Grade sinkt, um bald darauf zu steigen; sobald sie 15—20° erreicht hat, erhält man sie durch Kühlen mit Wasser 20 Minuten lang auf dieser Höhe; dabei beginnt die Flüssigkeit schliesslich schwach zu perlen. Man giesst sie nun in kaltes Wasser, filtrirt und wäscht die entstandene gelblich-weisse krystallinische Fällung völlig aus, presst sie ab und bestimmt alsdann in einem aliquoten Theil den Gehalt an Trockensubstanz d. h. Nitracetxylid (Ausbeute ca. 170 g). Der feuchte Nitrokörper (680 g) wird mit ca. 1000 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und die rothe Lösung in ca. 3½ L Wasser gegossen, wobei sich Nitroxylidin als rothes Krystallpulver abscheidet, welches man nach 24 stündigem Stehen abfiltrirt.

Ausbeute: 120 g.

B 1.3-Nitromethylindazol.

Zur Umwandlung des Nitroxylidins in diese Verbindung haben wir das folgende Verfahren benutzt, welches in einigen Punkten von der Müller'schen Vorschrift abweicht.

10 g Nitrobase wurden in 50 ccm kaltem Vitriolöl unter Umschütteln gelöst, dann in 2 L Wasser unter Umschwenken eingegossen und die Mischung, aus welcher sich die Base als feines Pulver grösstentheils wieder ausgeschieden hatte, völlig abgekühlt. Darauf goss man eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser unter Umrühren ein, worauf sich die ausgeschiedene Base wieder völlig löste. Die Flüssigkeit wurde nun im Kolben auf dem Wasserbade 2½ Stunden lang erhitzt und von den ausgeschiedenen meist harzigen Massen (A) kochend heiss durch etwas Gaswolle decantirt, worauf sich die Hauptmenge des entstandenen Nitromethylindazols als hellgelbe, krystallinische Fällung ausschied. Weitere Mengen der Substanz lassen sich der Masse A durch siedendes Wasser entziehen. Die Gesammtmenge des so erhaltenen Rohproductes beträgt im Durchschnitt 5 g. Durch Umkrystallisiren aus 100 ccm siedendem Alkohol erhält man den Körper in hellgelben Nadeln, welche den von Müller angegebenen Schmp. 192°5 zeigen.

Reduction des Nitromethylindazols mit Zinn und Salzsäure.

Witt, Noelting und Grandmougin haben die Reduction des Nitroindazols mit Schwefelammonium vorgenommen und geben an,

dass es schwierig sei, bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ein reines und einheitliches Product zu erhalten. Wir haben im vorliegenden Falle bei Anwendung von Zinn und Salzsäure zwar eine wohl charakterisirte Substanz, allerdings nicht das erwartete Amidomethylindazol gewonnen.

Man übergiesst 2 g fein pulverisirtes Nitromethylindazol mit 20 ccm rauchender Salzsäure, fügt Zinn hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade; nach kurzer Zeit ist unter Aufschäumen eine gelbe Lösung entstanden, die man noch 10 Minuten lang erwärmt, wobei sie heller wird. Dann wird sie in 200 ccm heisses Wasser gegossen, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, filtrirt und im Vacuum bei 45° verdampft, wobei eine farblose Krystallmasse hinterbleibt. (Beim Eindampfen unter gewöhnlichem Druck werden dagegen stark gefärbte Producte erhalten). Die mit wenig Salzsäure angerührte Krystallmasse wird auf Thon gestrichen und hinterlässt dabei schneeweisse Nadeln eines Chlorhydrates, welches sich in angesäuertem Wasser klar löst. Diese Lösung giebt auf Zusatz von Sodalösung eine farblose, krystallinische Base, die aus verdünntem Alkohol in atlasglänzenden Blättchen vom Schmp. 195° anschiesst. Sie liefert mit Salzsäure das obige Chlorhydrat in feinen Nadeln, mit Schwefelsäure ein schwer lösliches krystallisirtes Sulfat, mit Essigsäureanhydrid ein aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 154° krystallisirendes Acetylderivat und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_3Cl$.

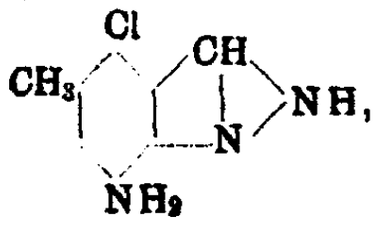
Procente: C 52.9, H 4.4, N 23.1, Cl 19.6.

Gef. » » 53.0, » 4.7, » 23.3, » 19.6.

Die Base ist also aus dem Nitromethylindazol nach der Gleichung:

$$NO_2 . C_8H_7N_2 + H_2 + HCl = 2H_2O + NH_2 . C_8H_6ClN_2$$

entstanden, offenbar in ähnlicher Weise, wie bei der Reduction des Nitrobenzols mit Zink und Salzsäure *p*-Chloranilin (allerdings als Nebenproduct) gebildet wird. Die Base wird daher aufgefasst als Amidochlormethylindazol und dürfte unter der Annahme, dass sich das Halogen in *p*-Stellung zur Amidogruppe [1]) begeben hat, folgende Constitution besitzen:



B 1, 3, 4 - Amidomethychlorindazol.

[1]) Die Bildung chlorirter Amine bei der Reduction von Nitrokohlenwasserstoffen mit Zink oder Zinn resp. Zinnchlorür und Salzsäure ist wohl am einfachsten zu erklären durch die Annahme, dass intermediär gewisse Mengen von aromatischen Hydroxylaminen entstehen: letztere setzen sich nämlich, wie Bamberger (diese Berichte 28, 251) gezeigt hat, unter dem

Wir haben im Anschluss an diese Reduction das bei 181° schmelzende Nitroindazol von Witt, Noelting und Grandmougin einer gleichen Behandlung mit Zinn und Salzsäure unterworfen; dabei erhielten wir nach dem Abkühlen der vom überschüssigen Zinn abgegossenen Lösung einen Brei feiner Nadeln eines Zinndoppelsalzes, welches abgesogen, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt eine Lösung ergab, aus der durch Zusatz von Ammoniak sich eine völlig chlorfreie Base, nämlich das Amidomethylindazol (Schmp. 210°) der genannten Forscher abschied. Da die *p*-Stellung zur Amidogruppe in dieser Base besetzt ist, erklärt es sich, dass nicht gleichzeitig Chlorirung eingetreten ist. (Vgl. die Fussnote.)

Reduction des Nitromethylindazols mit Schwefelammonium.

10 g rohes Nitromethylindazol werden mit etwa 40 ccm starkem alkoholischem Ammoniak, welches mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, im Rohr 2 Stunden auf 100° erhitzt; dann fügt man Wasser hinzu, kocht die Flüssigkeit unter zeitweiligem Zusatz des verdampfenden Wassers bis zur Vertreibung des Alkohols und Schwefelammoniums und filtrirt sie siedend vom Ungelösten ab, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei meist bräunlich gefärbter Nadeln erstarrt. Diese werden in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas

---

Einfluss des Brom- resp. Chlorwasserstoffs zu *p*-halogenisirten Aminen um. So wird aus Nitrobenzol — übrigens nicht blos*) durch Zinn und Salzsäure, sondern auch, wie wir uns überzeugten, durch Zinnchlorür und Salzsäure — neben Anilin etwas *p*-Chloranilin erhalten; aus *m*-Nitrotoluol*) entsteht das *o*-Chlor-*m*-toluidin ($CH_3 : NH_2 : Cl = 1 : 3 : 6$) vom Schmp. 83°*); aus *o*-Nitrotoluol und salzsaurer Zinnchlorürlösung gewannen wir gewisse Mengen einer chlorhaltigen Base, die nach dem Schmelzpunkt ihres Acetylderivates 143 bis 143.5° (statt 140°) das Chlor-*o*-toluidin ($CH_3 : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 5$) darstellt**); aus Nitro-*p*-xylol entsteht unter ähnlichen Bedingungen das Chlor-*p*-xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : Cl = 1 : 4 : 2 : 5$) vom Schmp. 92—93°†) etc.

Bei derartigen Umsetzungen kann das Halogen unter Umständen jedoch eine andere als die Parastellung zur Amidogruppe einnehmen, z. B. die Orthostellung, wenn die Parastelle besetzt ist: so bildet sich 2-Chlor-4-Bromanilin bei der Reduction des *p*-Bromnitrobenzols (Schmp. 67—69.5°) mit Zinn und Salzsäure††).

Uebrigens scheint auch die Natur des in Parastellung zur Amidogruppe befindlichen Substituenten einen Einfluss auf den Verlauf der Reaction auszuüben; denn nach der Reduction des *p*-Nitrotoluols mit Zinnchlorür und Salzsäure fanden wir nur Spuren Halogen in der entstandenen rohen Aminbase.

*) Kock, diese Berichte 20, 1568.
**) Vergl. a. Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 156, 337. (Beilstein's Handb.; 3. Aufl. II, 455.)
†) Jannasch, Beilstein's Handbuch ebend. 546.
††) Hübner und Alsberg, sowie Fittig und Büchner, ebend. 317.

Thierkohle entfärbt und dann mit Ammoniak versetzt, worauf die neue Base, das ist

B 1,3-Amidomethylindazol, $NH_2 . C_8H_7N_2$

in farblosen Nadeln anschiesst.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3$.

Procente: C 65.3, H 6.1, N 28.6.

Gef. » » 65.2, » 6.3, » 28.8.

Die Base schmilzt bei 172° unter Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol und ziemlich leicht in kochendem Wasser, ferner in Säuren und fixen Alkalien und liefert ein ziemlich schwer lösliches Sulfat und in salzsaurer Lösung mit Pikrinsäurelösung versetzt ein Pikrat $C_8H_9N_3 . C_6H_3N_3O_7$ in langen gelben Nadeln, die bei 183° unter starkem Schäumen schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_6O_7$.

Procente: N 22.3.

Gef. » » 22.4.

Die Dibenzoylverbindung $C_8H_7N_3(COC_6H_5)_2$ wird in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 186—187° erhalten, wenn man eine heisse wässrige Lösung der Base mit Natronlauge und Benzoylchlorid schüttelt und das dabei ausgeschiedene Product nach dem Trocknen aus Essigester umkrystallisirt:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{17}N_3O_2$.

Procente: C 74.4, H 4.8.

Gef. » » 74.0, » 5.1.

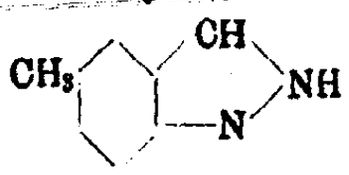
B 3-Methylindazol.

Die Entamidirung des Amidomethylindazols muss in sehr stark saurer Lösung vorgenommen werden, weil schwach saure Lösungen beim Zusatz von Nitrit sofort tiefviolette Färbung annehmen und einen dunkelen Niederschlag geben. Nach vielen vergeblichen Versuchen führte uns folgender Weg zum Ziele.

Man löst 1 g Nitromethylindazol in einer Mischung von je 5 ccm Wasser und Vitriolöl unter Erwärmen auf, kühlt den beim Erkalten entstandenen Krystallbrei in einer Eis-Kochsalzmischung stark ab und tröpfelt dazu sehr langsam unter Umrühren 7 ccm 10procentiger Natriumnitritlösung, wobei der Brei zu einer gelblichen, trüben Flüssigkeit wird. Diese giesst man in 100 ccm absoluten Alkohol und erhitzt die dunkelgelbe Lösung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung etwa 4 Stunden lang. Die heller gelb gewordene Lösung wird durch Einleiten eines Dampfstromes von Alkohol befreit, die gelbe wässrige Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt, mit Ammoniak zunächst nur so lange versetzt, dass sie noch deutlich sauer bleibt, und die dabei entstehende Emulsion durch Schütteln zu Harztröpfchen verdichtet. Die nunmehr filtrirte hellgelbe Lösung wird mit

Ammoniak übersättigt; es scheiden sich beim Stehen Krystallnädelchen aus. Man schüttelt, ohne sie abzufiltriren, das Ganze mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten einen gelblichen, krystallinischen Rückstand, welcher sich leicht in Alkohol, Amylalkohol, Essigester, Aether und Säuren, schwer in Ligroïn löst; in warmer Kalilauge löst er sich und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder abgeschieden. Aus heissem Wasser krystallisirt er in farblosen feinen Nadeln vom Schmp. 116—117°, siedet bei 293—294° (Faden ganz im Dampf unter 747 mm Druck), sublimirt langsam bereits auf dem Wasserbade und giebt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid sowie mit Pikrinsäure eine krystallinische, mit Goldchlorid eine ölige Fällung.

Den Analysen zufolge ist der neue Körper

B3-Methylindazol, 

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2$.

Procente: C 72.7, H 6.1, N 21.2.

Gef. « « 72.4, » 6.4, » 21.4, 22.0.

Als Imidokörper bildet die Base ein Nitrosoderivat. Man löst zu dessen Darstellung Methylindazol in verdünnter Schwefelsäure auf und fügt unter Kühlung mit Eiswasser so lange 10-procentige Natriumnitritlösung hinzu, als noch eine gelbliche Emulsion entsteht. Diese erstarrt bald zu citronengelben Nädelchen, die sich aus warmem Ligroïn umkrystallisiren lassen, bei 61° schmelzen, die Liebermannsche Reaction zeigen und durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Salpetrigsäure und Methylindazol gespalten werden. Die Analyse des Nitrosomethylindazols, $C_8H_7N_3O$, ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3O$.

Procente: N 26.1.

Gef. » » 26.5.

Das Methylindazolpikrat, $C_8H_8N_2 . C_6H_3N_3O_7$, fällt beim Vermischen der Lösungen von salzsaurer Base und von Pikrinsäure in eigelben Nadeln vom Schmp. 159—160° aus, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_5O_7$.

Procente: N 19.4.

Gef. » » 19.7.

Ein Versuch, das Methylindazol direct aus *a-m*-Xylidin durch Erhitzen einer stark schwefelsauren Lösung von *a-m*-Diazoxylol, welche aus 12 g Xylidin, 100 ccm Vitriolöl, 2000 ccm Wasser und 7 g Natriumnitrit hergestellt war, zu bereiten, schlug völlig fehl.

55. A. Klages: Ueber einige Derivate des *m*-Xylols.

(Eingegangen am 20. Januar.)

Vor einiger Zeit habe ich an dieser Stelle [1]) in Gemeinschaft mit E. Knoevenagel über das *s*-Chlorxylol berichtet, welches wir durch Abbau des Dimethyl-1.3-cyclohexenon-5 erhielten.

Es erschien mir nun von Interesse, das *s*-Chlorxylol auf anderem Wege darzustellen, um es mit dem erhaltenen Producte zu vergleichen. Ich habe dasselbe aus dem 1,3,5-Xylidin vermittelst der Sandmeyerschen Reaction leicht gewinnen können.

1,3,5-Chlorxylol.

10 g 1,3,5-Xylidin werden in 100 ccm verdünnter Salzsäure (50 ccm conc. Salzsäure und 100 ccm Wasser) gelöst und in der üblichen Weise diazotirt. Die Lösung wird in eine kalte Kupferchlorürlösung eingegossen, wobei sich ein Kupferchlorürdoppelsalz in grossen gelbbraunen Blättchen abscheidet und alsbald bei Zimmertemperatur eine lebhafte Stickstoffentwicklung eintritt. Nach einigen Stunden wird das gebildete Chlorxylol mit Wasserdampf abgeblasen, mit etwas Kalilauge gewaschen und destillirt. Es siedet genau, wie das aus dem Dimethyl-1.3-cyclohexanon-5 erhaltene Product, bei 755 mm von 190—191°.

Das 1,3,4-Chlorxylol,

welches durch directe Chlorirung des *m*-Xylols erhalten wurde [2]), habe ich aus dem 1,3,4-Xylidin in derselben Weise dargestellt. Die Kupferchlorürdoppelverbindung bildet prächtige granatrothe Blättchen, welche im Exsiccator auch bei —5° nur kurze Zeit haltbar sind. Das so erhaltene Chlorxylol siedete am gleichen Thermometer und unter gleichem Druck bei 187—188°, also einige Grade niedriger als die symmetrische Verbindung.

5-Chor-1,3-xylol-2-sulfonsäure

entsteht leicht beim Schütteln von *s*-Chlorxylol mit der 10fachen Menge 15 pCt. anhydridhaltiger Schwefelsäure bei 30—40°. Sie bildet auf Thon abgepresst farblose, nicht hygroskopische Krystalle vom Schmp. 52°. Sie scheidet sich aus dem Sulfurirungsgemisch beim Abkühlen oder auf Zusatz von etwas Eis direct in feinen Nadeln ab. Mit Natriumamalgam reducirt liefert sie die

1,3-Xylol-2-sulfonsäure,

deren Amid bei 95—96° schmilzt [3]).

[1]) Diese Berichte 27, 3019. [2]) Diese Berichte 18, 1761.
[3]) Diese Berichte 11, 20.

Bei der Kalischmelze geht sie in Hydro-*m*-xylochinon [1]) vom Schmp. 149—150° über.

In geringer Menge entsteht bei der Sulfurirung ein Körper, welcher sich durch grosse Schwerlöslichkeit auszeichnet und seinen Eigenschaften nach ohne Zweifel ein Sulfonsäureanhydrid der Formel

$$(C_6H_2(CH_3)_2Cl.SO_2)_2O$$

ist.

Das Chlorid der Säure

schmilzt bei 56—58° und krystallisirt aus Ligroïn in grossen rhombischen Krystallen; das

Amid der Säure

schmilzt bei 191—192°. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln. Beim Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure geht das *s*-Chlorxylol in

5-Chlor-2,4,6-trinitro-1,3-xylol

vom Schmp. 218° über.

Das für die Darstellung des *s*-Chlorxylols verwandte *s*-Xylidin wurde nach der Vorschrift von Töhl [2]) dargestellt. Schwierigkeiten bietet nur die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden *o*-Nitro-*m*-acetxylids vom Schmp. 172°. Die Verseifung dieses Körpers habe ich mit concentrirter Kalilauge (2 : 3) unter Zusatz von etwas Alkohol durchgeführt. Die entstandene Base scheidet sich aus der heissen Lösung als bald erstarrendes Oel ab.

Wird das 5-Nitro-1,3,4-xylidin in stark saurer Lösung diazotirt und mit Kupferchlorür und Salzsäure behandelt, so liefert es das

4-Chlor-5-nitro-1,3-xylol,

welches unzersetzt bei 278° siedet und bei 52° schmilzt. Im Vacuum siedet es unter 20 mm Druck bei 161°. Es krystallisirt aus Ligroïn in langen, fast farblosen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.13.
Gef. » » 19.12.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es die entsprechende Base, das

4-Chlor-1,3,5-xylidin

vom Sdp. 251°. Die Base ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und erstarrt beim Abkühlen. Aus der Luft zieht sie Kohlensäure an.

Analyse: Ber. Procente: Cl 22.83.
Gef. » » 22.60.

---

[1]) Diese Berichte 18, 1151. [2]) Diese Berichte 18, 2679.

Das Benzoylderivat der Base schmilzt bei 128° und krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Bei der Reduction entsteht neben dem Chlorxylidin in geringer Menge ein

Dichlor-1,3,5-xylidin,

welches bei 72° schmilzt und aus Ligroïn in farblosen Nadeln krystallisirt. Es siedet bei 265—266°.

Das Benzoylderivat dieser Base schmilzt bei 158°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 24.1.
Gef. » » 23.8.

Das

4,5-Dichlor-1,3-xylol

kann leicht aus dem 4-Chlor-1,3,5-xylidin mit Kupferchlorür und Salzsäure erhalten werden. Es siedet bei 231—232° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.6.
Gef. » » 40.5.

Gelegentlich einiger Versuche zur vortheilhafteren Darstellung des o-Nitroacetxylidids habe ich auch ein Dinitroacetxylidid erhalten. Man kann dasselbe leicht auf folgende Weise gewinnen:

2,5-Dinitro-1,3,4-Acetxylidid.

50 g 1,3,4-Acetxylidid werden in 100 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und in ein abgekühltes Gemisch von 50 g concentrirter Salpetersäure und 50 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Nach 6—8 Stunden wird die Lösung in Eiswasser gegossen, das sich abscheidende Nitroproduct mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

Das Dinitroacetxylidid bildet gelbliche, fast farblose Nadeln vom Schmp. 226°. Es ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Eisessig.

Analyse: Ber. Procente: N 16.6.
Gef. » » 16.7.

In Kalilauge ist der Nitrokörper beim Erwärmen leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure oder verdünnte Säuren gefällt. Er bildet ein hellgelb gefärbtes Alkalisalz, welches nur in alkalischer Lösung beständig ist und an der Luft zersetzt wird. Man erhält dasselbe durch Aussalzen der concentrirten alkalischen Lösung mittels Potasche, wobei es sich als gelbes, bald erstarrendes Oel abscheidet. Beim Kochen mit überschüssigem Alkali tritt Ammoniakabspaltung ein; das etwa entstandene Nitroxylenol konnte ich nicht isoliren.

Die Verseifung des Dinitroacetxylidids habe ich durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure (aus gleichen Theilen Alkohol und 20 pCt. Schwefelsäure) unter Rückfluss bewirkt.

Das

2,5-Dinitro-1,3,4-xylidin

bildet gelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 115°, welche überhitzt unter Feuererscheinung verpuffen. Die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure ist farblos, das entstandene Sulfat wird jedoch durch Zusatz von Wasser sofort unter Abscheidung der Base zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: N 19.9.
Gef. » » 20.1.

Die Eliminirung der Amidogruppe aus dem Dinitroxylidin mittels salpetriger Säure bietet Schwierigkeiten, wie dieses ja wiederholt bei Dinitroamidokörpern beobachtet wurde. Durch Anwendung von Nitrosylschwefelsäure und Alkohol erhielt ich jedoch in ganz geringer Menge einen mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, fast farblosen Körper vom Schmp. 132°, welcher aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt. Derselbe ist wahrscheinlich das erwartete

2,5-Dinitro-1,3-xylol.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert er eine Base, deren Benzoylderivat bei 234° schmilzt.

Da die Ueberführung des Dinitroxylidins in Dinitroxylol keine glatte war, so zog ich vor, die Amidogruppe durch Chlor zu ersetzen. Das entstandene Dinitrochlorxylol habe ich reducirt und die erhaltene Base als *p*-Diamin durch ihre leichte Ueberführbarkeit in ein Chinon charakterisirt.

4-Chlor-2,5-dinitro-1,3-xylol.

Dinitroxylidin wird mit concentrirter Salzsäure verrieben, diazotirt, von etwa entstandener Diazoamidoverbindung abfiltrirt und in kalte concentrirte Kupferchlorürlösung eingegossen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich alsbald der Chlornitrokörper als hellgelber Krystallbrei ab. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt das Chlordinitroxylol bei 61°, siedet unzersetzt bei 290—291° und im Vacuum unter einem Druck von 27 mm bei 178°. Mit Wasserdämpfen kann es langsam übergetrieben werden.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.06.
Gef. » » 11.0.

In Alkohol gelöst und Zinn und Salzsäure gelöst, entsteht das

4-Chlor-2,5-diamido-1,3-xylol.

Die Base bildet ein farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel vom Sdp. 280—281°. Das Benzoylderivat schmilzt bei 164°.

Als *p*-Diamin ist die Base charakterisirt durch ihre Ueberführbarkeit in das

4-Chlor-*m*-xylochinon.

Dasselbe entsteht leicht beim Behandeln der Base mit Eisenchlorid und Salzsäure. Es krystallisirt aus Wasser in derben Nadeln, die bei 218° schmelzen, sublimiren und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.82.
Gef. » » 20.8.

Da das oben beschriebene *p*-Dinitro-*m*-xylol in mancher Hinsicht Interesse bietet, so werde ich versuchen, dasselbe in grösserer Menge darzustellen.

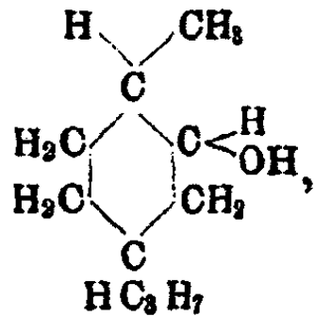
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

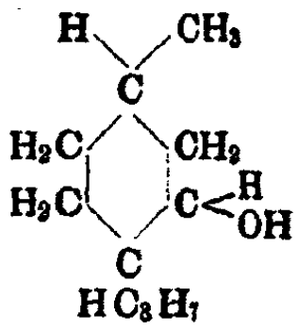
56. E. Jünger und A. Klages: Ueber den Abbau des Menthols.

(Eingegangen am 20. Januar.)

Vom Hexahydrocymol leiten sich zwei secundäre Alkohole ab. Der eine dieser beiden Alkohole, das Tetrahydrocarveol, wurde von A. v. Baeyer[1]) dargestellt und besitzt die Constitution

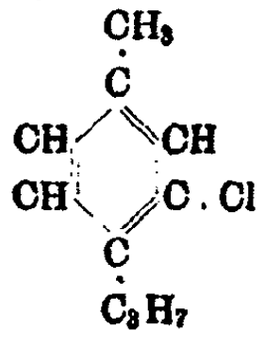


für den zweiten dieser Alkohole, das Menthol, bleibt demnach nur die Constitution



übrig. Ein directer Beweis für dieselbe ist bisher unseres Wissens nicht erbracht worden.

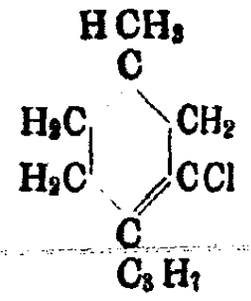
Es ist uns nun gelungen, das Menthol in das 3-Chlorcymol,



[1]) Diese Berichte 26, 823.

überzuführen und dadurch die Stellung der Hydroxylgruppe in demselben direct festzustellen.

Das Menthol ist als solches für den Abbau nicht geeignet. Führt man es dagegen durch Oxydation in Menthon über und ersetzt in diesem den Sauerstoff durch Chlor, so erhält man ein Dichlorhexahydrocymol [1]), welches leicht durch Salzsäureabspaltung unter Bildung einer doppelten Bindung in ein Tetrahydrochlorcymol, wahrscheinlich der Formel



übergeht.

In dieser Verbindung befindet sich ohne Frage das Chloratom an Stelle der Hydroxylgruppe des Menthols; durch Dehydrirung mittels Brom und Chinolin gelang es uns, diesen Körper über das 3-Dihydrochlorcymol in das 3-Chlorcymol überzuführen.

Um das zu erwartende Chlorcymol mit Sicherheit identificiren zu können, erschien es uns nöthig, die beiden Chlorcymole selbst, sowie einige gut charakterisirte Derivate derselben kennen zu lernen.

2-Chlorcymol.

Wir erhielten dasselbe durch Chloriren des Camphercymols [2]). Die Constitution desselben ist mit Sicherheit bekannt.

Dasselbe siedet bei 35 mm bei 117.5°, bei gewöhnlichem Druck bei 214—216°.

spec. Gew. 1.017.

n_D = 1.51118 (t 17°).

Molekularrefraction: ber. 49.79.
gef. 49.4.

2-Chlorcymol-5-Sulfosäure.

Zur Darstellung dieser gut charakteristischen Säure schüttelt man Chlorcymol mit der zehnfachen Menge 20 pCt. anhydridhaltiger Schwefelsäure. Die sich über Nacht in derben Nadeln abscheidende Säure wird über Asbest abgesaugt, mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

Sie bildet wasserfreie, farblose, durchaus nicht hygroskopische Nadeln vom Schmp. 135—136°.

Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer löslich in Benzol.

---

[1]) Diese Berichte 25, 696. [2]) Diese Berichte 10, 1294.

Analyse: Ber. Procente: S 13.76.
Gef. » » 13.71.

Baryumsalz krystallisirt wasserhaltig in schönen Blättchen, die an der Luft verwittern. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

Ber. Procente: Ba 24.33.
Gef. » » 24.2.

Chlorid krystallisirt in prächtigen derben Nadeln aus Ligroïn. Schmp. 68—69°; das

Amid schmilzt bei 191—192°. Es bildet farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol.

Anilid. Schmp. 181°. Ziemlich schwer löslich krystallisirt aus Alkohol und Ligroïn in Würfeln.

3-Chlorcymol

wurde aus Thymol durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid [1]) erhalten. Sdp. 214°.

spec. Gew. 1.018.
n_D 1.51796.
Molekularrefraction: ber. 49.8.
gef. 50.24.

Die Sulfosäure ist bekannt, Schmp. 79°; ebenso das Chlorid [2]). Schmp. 64; das Amid der Säure, welches aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, schmilzt bei 168°.

Das Baryumsalz krystallisirt in stumpfen Nadeln mit 4 Mol. Krystallwasser.

Das Tetrahydrochlorcymol, $C_{10}H_{17}Cl$, erhielten wir aus Menthon durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid [3]). Das bei dieser Reaction zunächst entstehende Dichlorhexahydrocymol lässt sich durch Destillation mit Chinolin leicht in das Tetrahydrochlorcymol überführen.

Obwohl der Körper ungesättigt ist, addirt er kein Brom, sondern substituirt dasselbe unter Bromwasserstoffabspaltung. Durch Behandeln mit Chinolin erhält man jedoch unter nochmaliger Bromwasserstoffabspaltung ein

Dihydrochlorcymol von der Formel $C_{10}H_{15}Cl$, Sdp. 112° bei 35 mm, 212° bei gewöhnlichem Druck.

spec. Gew. 0.990.
n_D 1.49712.
Molekularrefraction ber. für $C_{10}H_{15}Cl$: C 50.19.
gef. » 50.4.
Analyse: Ber. Procente: Cl 20.78, H 8.86, C 70.35.
Gef. » » 20.6, » 8.8, » 70.0.

[1]) Diese Berichte 11, 364. [2]) Gazz. chim. 19, 169, 499, 503.
[3]) Diese Berichte 25, 696.

Um diesen Körper rein zu erhalten, ist es nöthig, genau die berechnete Menge Brom anzuwenden; bei einem Ueberschuss von Brom erhält man stets ein Gemisch von hydrirtem und aromatischen Chlorcymol wie sich aus den refractometrischen Beobachtungen ergiebt. Aus dem Dihydrochlorcymol gelingt es durch Addition von 1 Mol. Brom und Destillation mit Chinolin ein nur noch durch wenig hydrirte Producte verunreinigtes Chlorcymol zu erhalten. Der Siedepunkt und der Brechungsexponent dieses Products stimmten fast vollständig mit denjenigen des 3-Chlorcymols überein. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure erhielten wir eine Sulfosäure, deren Chlorid und Amid mit den entsprechenden Derivaten des 3-Chlorcymols identisch sind. Wir fanden den Schmelzpunkt des Chlorids bei 64°, den des Amids bei 168°.

Wir geben in Folgendem eine Zusammenstellung einiger physikalischer Constanten der sich vom 3-Chlorcymol durch Hydrirung ableitenden Körper, ohne deren Kenntniss es kaum möglich wäre, diese durch Analysen schwer zu unterscheidenden Verbindungen mit Sicherheit zu erkennen.

		Siedepunkte 35 mm	760 mm	n_D	spec. Gew.	Mol.-Refract. ber.	gef.
3-Chlorcymol,	$C_{10}H_{13}Cl$	113	214	1.51796	1.018	49.8	50.24
Dihydrochlorcymol,	$C_{10}H_{15}Cl$	112	213	1.49712	0.990	50.19	50.4
Tetrahydrochlorcymol,	$C_{10}H_{17}Cl$	110—111	210—212	1.48001	0.970	50.58	50.82
Hexahydrochlorcymol,	$C_{10}H_{19}Cl$	110	210	1.46603	0.947	50.98	51.06

Zum Schluss wollen wir kurz eine Methode mittheilen, welche in glatter Weise zum Hexahydrocymol führt.

Sie beruht auf der Reduction des Hexahydrochlorcymols (Menthylchlorids) mittels Natrium und Alkohol. Man trägt in die mit dem 5fachen Volum Alkohol verdünnte Hexahydrochlorcymollösung durch einen wirksamen Kühler Natrium in Stücken ein. Die Einwirkung erfolgt alsbald unter reichlicher Abscheidung von Kochsalz. Man versetzt allmählich mit Wasser und hebt das in verdünntem Alkohol fast unlösliche Hexahydrocymol ab. Dasselbe wird mit concentrirter Schwefelsäure tüchtig geschüttelt und über Natrium rectificirt.

Es besitzt alle Eigenschaften eines Hexahydrokörpers und ist ohne Zweifel identisch mit dem von Berkenheim[1]) aus Menthol und Jodwasserstoffsäure erhaltenen Menthonaphten, sowie mit dem von Wagner[2]) erhaltenen Menthan (Terpan).

[1]) Diese Berichte 25, 688. [2]) Diese Berichte 27, 1638.

Wir fanden ein spec. Gew. 0.796 bei 15° und n_D 1.44003.

Molekularrefraction ber. $C_{10}H_{70}$ 46.02.

gef. 46.35.

Die Anwendung der vorstehenden Methode zur Gewinnung des Tetra- und Dihydrocymols aus den entsprechenden Chloriden bietet unter den obwaltenden Verhältnissen keine Garantie für einheitliche Körper.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

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

Sitzung vom 10. Februar 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstands-Sitzung vom 4. Februar 1896.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Wild, Dr. Wilhelm, Pforzheim;
Nolte, Rudolf, Rostock;
Sommer, Karl, München;
Marmier, Eduard, Schüle, Rudolf, } Zürich;
Pissarew, Sergius, St. Petersburg;
Fertig, Eduard, Mann, Hugo, Schroeder, Richard, Riecke, Paul, } Jena;
König, Heinrich, Jung, Wilhelm, Bolza, Karl, Banzenberger, Georg, } Erlangen;
Czerny, H., Heidelberg;
Wrochan, Dr. J. v., Charlottenburg;
Möhring, Dr. W., Berlin;
Sachs, Franz, München;
Wuyts, Dr. Henry, Schaerbeck bei Brüssel;
Ortoleva, Dr. G., Lecce;
Hays, J. A., New York;
Koch, Dr. P., Radebeul;
Albitzky, A., Kasan;
Wolf, Dr. Fr., Wien;
Salomon, Dr. Alfred, Berlin;
Leupold, E., Charlottenburg;
Radziewanowski, Prof. C., Czernichow;

Kraus, Emil, Zürich;
Rohner, J., Basel;
Naegeli, Dr. E., Paris;
Freund, Dr. M., Pilsen;
Woelbling, Hans, Berlin;
Boyd, Dr. D. R., Birmingham.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Lockemann, Georg, Sandgasse 16, Heidelberg (durch P. Jacobson und M. von Recklinghausen);
Minguin, Nic. Jules, } l'institut chimique de la
Guyot, Alfred, } Faculté des sciences, Nancy } (durch A. Haller u. F. Tiemann);
Wahl, André, 77 Mason Str. Ardwieck Green, Manchester } (durch A. Haller u. F. Tiemann);
Tacke, Dr. Bruno, Moorversuchsstation, Bremen (durch N. Zuntz und H. Thierfelder);
Gaier, Dr. Julius, Wallstr. 3, Worms a. Rh. (durch P. Remy und H. Köhler);
Voswinkel, Dr. Hugo, Courbièrestr. 9b, Berlin W. (durch C. D. Harries und O. Bromberg);
Naphtali, M., Burggrafenstr. 5II, Berlin W. (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

767. Casali, Adolfo. L'humus, la fertilità e l'igiene dei terreni culturati. Milano 1896.
768. Candiani, Ettore. L'industria chimica all' esposizione di Chicago. Milano 1895.
769. Roscoe, Henry E. and Arthur Harden. A new view of the origin of Dalton's atomic theory. A contribution to chemical history etc. London 1896.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 4. Febuar 1896.

Anwesend die Herren: H. Landolt, E. Fischer, S. Gabriel, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Schotten, H. Thierfelder, F. Tiemann, J. Volhard, H. Wichelhaus, W. Will.

15. Der Vorstand beschliesst, das nachstehende Rundschreiben an die Mitglieder der Gesellschaft zu erlassen:

Rundschreiben.

Wie der Gesellschaft bereits mitgetheilt wurde, hat Herr Prof. F. Beilstein dem Vorstand erklärt, dass er nach Beendigung der gegenwärtig erscheinenden dritten Auflage eine weitere Auflage seines Handbuches der organischen Chemie keinesfalls mehr selbst bearbeiten werde; zugleich hat er den Vorschlag gemacht, dass die Neubearbeitung seines oder eines ähnlichen Handbuches künftighin von der Deutschen chemischen Gesellschaft besorgt werden möge.

Da das Beilstein'sche Handbuch, wie allgemein bekannt, zu einem für wissenschaftliche und technische Arbeiten unentbehrlichen Hülfsmittel geworden ist, so hat der Vorstand, um eine rechtzeitige und sachgemässe Neubearbeitung eines solchen Handbuches für die Zukunft sicher zu stellen, dem Vorschlag Beilstein's nach wiederholter Berathung Folge gegeben und am 30. November v. J. beschlossen:

die Neubearbeitung eines Handbuches nach Art des Beilstein'schen vorzubereiten

und dieselbe im Selbstverlag der Gesellschaft herauszugeben.

Zugleich wurde weiter beschlossen:

in den Berichten von 1897 ab nur Originalabhandlungen zum Abdruck zu bringen,

die Referate dagegen (vorbehaltlich der Genehmigung der hierzu nöthigen Statutenänderung durch eine General-Versammlung) in eine zweite von der Gesellschaft herauszugebende Zeitschrift zu verweisen

und zu diesem Zwecke das »Chemische Centralblatt« anzukaufen.

Der Vorstand wurde bei diesen Beschlüssen von folgenden Erwägungen geleitet:

Die Bearbeitung des Handbuches kann nur auf Grund sorgfältiger Auszüge aus allen die organische Chemie betreffenden Publicationen erfolgen.

Solche Auszüge werden gegenwärtig nicht nur für das Handbuch, sondern ausserdem für den Referatentheil der Berichte, für das Chemische Centralblatt und für mehrere Jahresberichte angefertigt.

Wenn nun auch diese Auszüge entsprechend ihren verschiedenen Zwecken nach Zahl und Umfang nicht gleich sind, so verursacht doch ihre Herstellung den verschiedenen Berichterstattern nahezu die gleiche Arbeit, die also mehrfach aufgewendet und von dem wissenschaftlichen Publicum mehrfach und ziemlich hoch bezahlt werden muss.

Dieser unnöthige Aufwand an Arbeit und Geld liesse sich vermeiden, wenn die Neubearbeitung des Handbuches, die fortlaufende Berichterstattung über die neuen Publicationen, sowie die Herstellung eines systematisch geordneten Jahresberichtes in einer Hand vereinigt würden.

Da diese Zusammenfassung von Arbeiten die Kraft eines Einzelnen übersteigt, so hält es der Vorstand für nothwendig, ein literarisches Bureau zu errichten, das unter Leitung eines von der Gesellschaft berufenen, literarisch bewährten Fachmannes im Auftrag der chemischen Gesellschaft die erwähnten Arbeiten zu besorgen hat.

Aus dieser Einrichtung würde der Gesellschaft der weitere Vortheil erwachsen, dass diesem Bureau auch die Redaction der Berichte selbst zugewiesen werden könnte. Die redactionellen Geschäfte der Gesellschaft haben nämlich im Lauf der Jahre einen solchen Umfang angenommen, dass eine anderweitige Organisation der Redaction der Berichte in nicht allzu ferner Zeit unabweislich wird. Diese Umgestaltung bedingt unzweifelhaft eine erhebliche Steigerung der Ausgaben, wenn für die Redaction der Berichte besondere Kräfte besoldet werden müssen.

Was nun die Referate anlangt, so wird schon jetzt in unserer Zeitschrift über die ausserhalb der Gesellschaft veröffentlichten chemischen Arbeiten berichtet. Gegenüber dem ausserordentlich umfangreichen literarischen Material, das den Mitgliedern in den Berichten geboten wird, sind die derzeitigen Mitgliederbeiträge verhältnissmässig sehr niedrige. Die niedrigen Mitgliederbeiträge haben aber dazu gezwungen, die Referate in Zahl und Umfang zu beschränken; die Berichterstattung konnte nur so weit ausgedehnt werden, dass sie dem Leser ein Urtheil gestattet, ob er auf die betreffende Originalmittheilung zurückzugreifen hat oder nicht. Innerhalb dieses Rahmens dürften die Referate in den Berichten allen Anforderungen gerecht geworden sein. Dass aber diese Zwecke und Ziele sich nicht mit denjenigen decken, denen der Bearbeiter eines Handbuches Rechnung zu tragen hat, ist ohne Weiteres klar.

Eine Zeitschrift, die in ihren Referaten das gesammte erforderliche Material für die Bearbeitung eines Handbuches liefern kann, ist das »Chemische Centralblatt«, das sich durch Erscheinen in kurzen

Zwischenräumen (es wird allwöchentlich ausgegeben), durch schnelle halbjährige Registrirung, sowie durch Vollständigkeit und Vielseitigkeit auszeichnet. Es bringt auch Referate über angewandte Chemie, so z. B. pharmaceutische, medicinische, mineralogische, geologische Chemie, Gährungschemie, Bacteriologie u. s. w.

Da nun das Centralblatt sich seit Jahren in der chemischen Welt eingebürgert hat, so hielt es der Vorstand für zweckmässig, für die Referatenzeitschrift der Gesellschaft den Abonnentenkreis des Centralblattes zu sichern; zugleich schien es ihm unbillig, dieser seit lange bestehenden Zeitschrift durch ein neu zu begründendes Organ ganz gleicher Richtung Concurrenz zu machen. Er hat daher Verhandlungen angeknüpft, um das Centralblatt für die Gesellschaft anzukaufen.

Das Centralblatt soll, wie seither, auch von den in unseren Berichten erscheinenden Abhandlungen Auszüge bringen, also einen fortlaufenden vollständigen Literaturbericht der gesammten Chemie enthalten. Da dieser den Mitgliedern der Gesellschaft zu mässigem Preis geliefert werden kann, so erscheint die Belastung unserer Berichte mit einem eigenen Referatentheil fernerhin unnöthig. Es ist daher in Aussicht genommen, den Mitgliederbeitrag um 5 ℳ zu ermässigen.

In den Vorschlägen des Vorstandes: Erwerb des Chemischen Centralblattes, Bearbeitung des Handbuches der organischen Chemie und der früher oder später nöthigen Umgestaltung der Redaction der Berichte liegen, wie man sieht, drei Angelegenheiten vor, die in engster Beziehung zu einander stehen und sich gegenseitig sichern sollen.

Von dem Centralblatt kostet jetzt im Buchhandel der Jahrgang 60 ℳ; der Preis würde sich für die Mitglieder der Gesellschaft erheblich niedriger stellen. Nach den dem Vorstand vorliegenden Berechnungen kann, wenn auch weiterhin im Buchhandel 400 Exemplare Absatz finden, was erfahrungsgemäss vorausgesetzt werden darf, den Mitgliedern der Gesellschaft der Jahrgang geliefert werden

bei 1100	abonnirenden	Mitgliedern	zu 30,00 ℳ
» 1600	»	»	» 23,00 »
» 2600	»	»	» 17,50 »

In diesen Zahlen ist das Porto für wöchentliche Zusendung innerhalb des deutsch-österreichischen Postgebietes einbegriffen. Für die ausserhalb desselben wohnenden Mitglieder müsste eine Erhöhung von 3 ℳ eintreten.

Den lebenslänglichen Mitgliedern würde die Ermässigung des Mitgliederbeitrages von 5 ℳ auf den Preis des Centralblattes in Abzug gebracht werden.

Eine Probenummer des Centralblattes ist Heft 2 der Berichte beigelegt worden.

Um rechtzeitig Einblick in die Höhe des Absatzes des Centralblattes unter den Mitgliedern der Gesellschaft zu gewinnen, richtet der Vorstand an diejenigen Mitglieder, welche auf das Centralblatt später zu abonniren beabsichtigen, die dringende Bitte, den angefügten Zettel auszufüllen und in dem beiliegenden, mit aufgedruckter Adresse versehenen Couvert dem Secretariat bis zum 15. März d. J. wieder zuzustellen. Er bemerkt dabei besonders, dass die Einsendung des Zettels ausschliesslich für eine vorläufige Orientirung und noch ohne Verbindlichkeit für den späteren Bezug des Centralblattes erbeten wird.

Berlin, den 13. Februar 1896.

Der Vorstand
der Deutschen chemischen Gesellschaft.

16. Das Rundschreiben soll nicht mit den Berichten, sondern in einem besonderen Couvert versandt werden. Das Bureau hat dementsprechende Anordnungen zu treffen.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

57. Emil Fischer: Krystallisirte wasserfreie Rhamnose.

(Eingegangen am 3. Februar.)

In dem kürzlich erschienenen Hefte der Comptes Rendus vom 13. Januar dieses Jahres (122, 86) beschreibt Hr. Tanret die krystallysirte wasserfreie Rhamnose, welche er durch Erhitzen des sog. β-Isodulcits auf 90° erhielt, und deren Schmelzpunkt er bei 108° fand. Es ist Hrn. Tanret offenbar unbekannt geblieben, dass ich schon vor einem halben Jahre den wasserfreien Zucker, welcher aus der wasserhaltigen Verbindung durch Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt war, aus Aceton umkrystallisirt und analysirt habe (diese Berichte 28, 1162). Das wiederholt getrocknete und umkrystallisirte Präparat schmolz beim raschen Erhitzen von 122—126°, mithin fast 20° höher, als Tanret angiebt. Ich will aber hier zufügen, dass der Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen sich erniedrigt. So wurde schon eine partielle, aber niemals vollständige Schmelzung beobachtet, wenn die Temperatur 5—10 Minuten auf 108—110° gehalten war. Die anfängliche specifische Drehung meines Präparates ist ebenfalls beträchtlich

höher, als der von Tanret beobachtete Werth +22°. Sie betrug in 10procentiger wässriger Lösung bei 20° eine Minute nach der Auflösung $[\alpha]_D^{20°} = +31.5$, ging aber so rasch zurück, dass sie schon nach einer halben Stunde nur noch +18° betrug und schliesslich auf den bekannten Endwerth der Rhamnose sank.

---

58. O. Hesse: Notiz über die Wurzel von Rumex nepalensis.

(Eingegangen am 3. Februar.)

In einer Mittheilung über Rhabarber (Pharm. Journ. 4, 1, 325, 19. October 1895) habe ich schon angegeben, dass die Wurzel von Rumex nepalensis keine Chrysophansäure enthält, wie Hooper glaubte gefunden zu haben, sondern einige andere damit jedoch zum Theil ähnliche Stoffe, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt sei. Da ich einer Mittheilung von A. G. Perkin (Chemisches Centralblatt 1896, 1, 209) entnehme, dass derselbe eine Untersuchung der Bestandtheile der Wurzel von Rumex nepalensis beabsichtigt, so möchte ich mir erlauben mitzutheilen, dass von mir folgende Bestandtheile dieser Wurzel in Untersuchung genommen wurden:

1. $C_{15}H_{10}O_4$, isomer mit Chrysophansäure, bildet gelbe, goldglänzende Blättchen vom Schmp. 186—188°;

2. $C_{16}H_{12}O_4$, orangerothe Nadeln vom Schmp. 136° und

3. $C_{18}H_{16}O_4$, schöne, grünlich-gelbe Prismen vom Schmp. 158°.

Von diesen Körpern ist 1. in einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat mit braungelber Farbe löslich, 2. und 3. dagegen darin unlöslich. Jedoch lösen sich letztere beiden Körper sehr leicht in Kalilauge und zwar mit purpurrother Farbe.

Ohne Zweifel stehen diese drei Körper in naher Beziehung zu einander, etwa so, dass 2 der Monomethyläther und 3 der Trimethyläther von 1 ist. Leider war ich bis jetzt verhindert, die bezügliche Prüfung vorzunehmen, hoffe aber, dieselbe bald ausführen zu können. So lange aber dies nicht geschehen ist, möchte ich von einer Benennung dieser drei Körper absehen, zumal als ich noch mit der Untersuchung eines dritten Isomeren der Chrysophansäure beschäftigt bin.

59. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

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

(Eingegangen am 13. Februar.)

Ueber α-Pinonsäure.

In der dreizehnten Mittheilung[1]) habe ich angegeben, dass bei der Oxydation des Pinens mittels Permanganat bei niedriger Temperatur die krystallisirende α-Pinonsäure entsteht. Seitdem habe ich beobachtet, dass die Bildung dieser Säure viel glatter erfolgt, wenn man eine Permanganatlösung von 30° mit dem Pinen bis zur Entfärbung der ersteren durchschüttelt. Die fractionirte Destillation ist bei diesem Verfahren unnöthig. Noch glatter gewinnt man diese Säure bei Anwendung einer angesäuerten Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, so dass man im Stande ist, einige Tropfen Rohpinen in 5 Minuten in farblose krystallisirte α-Pinonsäure überzuführen. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass die α-Pinonsäure ein directes Oxydationsproduct des Pinens ist. Damit stimmt das Verhalten der α-Pinonsäure gegen Schwefelsäure vollständig überein, indem dieselbe durch dieses Reagens unter Wasseraufnahme genau in derselben Weise verändert wird, wie das Pinen bei der Bildung des Terpineols.

Umlagerung der α-Pinonsäure in das isomere Lacton von Wallach.

Erhitzt man α-Pinonsäure mit 10 Theilen 50procentiger Schwefelsäure ½ Stunde auf dem siedenden Wasserbade, so nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Färbung mit grüngelber Fluorescenz an. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird darauf mit Thierkohle entfärbt und mit Ammonsulfat gesättigt, wobei sich ein dicker Krystallbrei bildet. Durch Ausschütteln mit Chloroform und Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 63—65° und von der gleichen Zusammensetzung wie die der α-Pinonsäure.

Die Analyse führt nämlich zu der Formel $C_{10}H_{16}O_3$:

Ber. Procente: C 65.22, H 8.70.
Gef. » » 65.12, » 8.79.

Die Ausbeute ist quantitativ, und die Substanz erwies sich als identisch mit dem von Wallach durch Oxydation des Terpineols erhaltenen Lacton, für welches Tiemann und Semmler[2]) die Formel des Methylketons einer homologen Terpenylsäure aufgestellt haben.

---

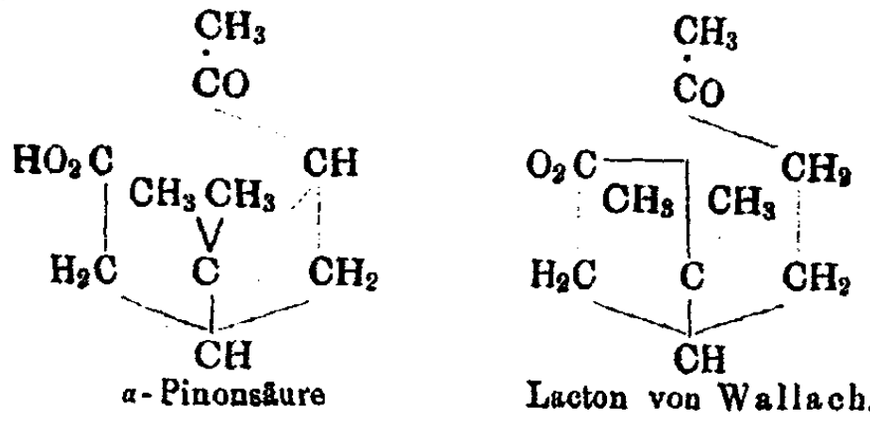
[1]) Diese Berichte 29, 22.

[2]) Diese Berichte 28, 1778.

Was die Formulirung der α-Pinonsäure betrifft, so erinnere ich daran, dass meine erwähnten Untersuchungen zu der Annahme eines Trimethylenringes oder eines Tetramethylenringes im Pinen geführt haben. Ich habe wegen der Beständigkeit der Pinsäure die Annahme eines Tetramethylenringes für wahrscheinlicher erklärt, indessen lege ich darauf keinen besonderen Werth, weil die Untersuchungen von E. Buchner [1]) gezeigt haben, dass gewisse Derivate des Trimethylens, wie z. B. die 1.2 Dicarbonsäure der Sprengung des Trimethylenringes einen enormen Widerstand entgegensetzen.

Die α-Pinonsäure verhält sich gegen 50procentige Schwefelsäure ganz ähnlich, wie die 1.1 Dicarbonsäure des Trimethylens, welche nach Fittig und Roeder [2]) durch 2 Minuten langes Sieden mit 50procentiger Schwefelsäure unter Aufspalten des Ringes in Carbobutyrolactonsäure übergeht, und es liegt daher kein Grund gegen die Annahme eines Trimethylenringes in der α-Pinonsäure vor, wenn auch ihr Oxydationsproduct — die Pinsäure — durch zweistündiges Kochen mit 50procentiger Schwefelsäure nicht verändert wird, da die Pinsäure sich ja ähnlich verhalten könnte, wie die 1.2 Dicarbonsäure von Buchner. Die Beantwortung dieser Frage bleibt daher Gegenstand weiterer Forschung, und ich werde im Folgenden nur der Einfachheit wegen die früher benutzte Tetramethylenformel wieder anwenden.

Die unter Sprengung des Ringes erfolgende Umlagerung der α-Pinonsäure in das Lacton lässt sich demnach folgendermaassen formuliren:



α-Pinonsäure — Lacton von Wallach.

Wegen dieses Verhaltens der α-Pinonsäure ist klar, dass man bei der Oxydation derselben in saurer Lösung Oxydationsproducte des isomeren Lactons erhalten kann, z. B. bei der Behandlung mit Chromsäure, welche nach meinen Beobachtungen ebenso hydrolytisch wirkt wie die Schwefelsäure.

Oxydation der α-Pinonsäure mit Salpetersäure.

Obgleich die α-Pinonsäure eine auffallende Beständigkeit gegen Permanganat selbst in saurer Lösung zeigt, wird sie von verdünnter Salpetersäure bei Siedetemperatur ausserordentlich leicht oxydirt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 284, 200. [2]) Ann. d. Chem. 227, 21.

Trägt man fein vertheilte α-Pinonsäure in Quantitäten von ca. 1/3 g in ein bis nahe zum Sieden erhitztes Gemisch von 10 Th. conc. Salpetersäure und 10 Th. Wasser ein, so findet ein starkes Aufschäumen statt.

Man wartet mit dem weiteren Eintragen solange, bis dieses nachgelassen hat und erhält schliesslich die Flüssigkeit bei derselben Temperatur bis die Gasentwicklung fast ganz aufhört. Dampft man nun die Salpetersäure — schliesslich unter mehrmaligem Zusatz von wenig Wasser — in einer Krystallisationsschale auf dem Wasserbade ab, so erhält man einen farblosen Syrup, welcher auf Zusatz von wenig 50 procentiger Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Der Krystallkuchen wird nun auf einen Thonteller gebracht, mit derselben Schwefelsäure angerührt und wieder auf Thon gestrichen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser erhält man eine Krystallmasse, welche an Aether Pinsäure abgiebt, während etwas Terebinsäure zurückbleibt. Reinigung durch das Kupfersalz. Schmp. ca. 102°.

Analyse für die Formel $C_9H_{14}O_4$:

Ber. Procente:	C 58.06,	H 7.53.
Gef. »	» 58.06,	» 7.73.

Daneben findet sich noch Oxalsäure. Die Bildung der Pinsäure bei der Oxydation der α-Pinonsäure mit Salpetersäure ist insofern von Wichtigkeit, als sie zeigt, dass bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natron auf die α-Pinonsäure keine Umlagerung eintritt. Die Pinsäure enthält daher denselben Ring wie die α-Pinonsäure.

Oxypinsäure.

Die ausserordentliche Beständigkeit der Pinsäure — sie kann ohne eine Veränderung zu erleiden kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure gekocht werden — lässt einen directen Abbau durch Oxydation als ein missliches Unternehmen erscheinen, wenn es sich darum handelt, die Constitution der Säure zu ermitteln. Ich habe daher versucht, zunächst ein Hydroxyl in dieselbe einzuführen, um sie dadurch reactionsfähiger zu machen.

Die Pinsäure wurde zunächst nach der Methode, welche ich zur Darstellung der Monobromhexahydroterephtalsäure angewendet habe, in eine Monobrompinsäure verwandelt. Die Säure wurde mit zwei Molekülen Fünffachchlorphosphor in einem Einschmelzrohr bis zur Beendigung der Reaction behandelt, dann die nöthige Menge Brom in einem Glaskügelchen zugegeben, das Rohr zugeschmolzen und das Kügelchen zertrümmert. Nach 4stündigem Erhitzen auf 100° war die Farbe des Broms verschwunden, die Masse wurde nun mit Eiswasser behandelt und das ölige Chlorid mit Ameisensäure in die Säure verwandelt. Die gebromte Säure wurde nun entweder in Eis-

essiglösung mit essigsaurem Silber behandelt und das gebildete Acetat mit Kali verseift, oder direct mit Barytwasser gekocht. In beiden Fällen resultirte dieselbe Säure, welche in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 193—194° aus Wasser krystallisirt. Die Analyse führte zu der Formel einer Oxypinsäure $C_9H_{14}O_5$:

Analyse: Ber. Procente: C 53.47, H 6.93.
Gef. » » 53.18, » 6.98.

In Wasser ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Die Lösung fällt essigsaures Kupfer in der Kälte nicht, in der Wärme tritt eine Trübung ein, die beim Erkalten wieder verschwindet.

Die Pinsäure verhält sich bei der Bildung der Oxypinsäure also ähnlich wie die Camphersäure, nur mit dem Unterschiede, dass sie als Oxysäure ebensowenig ein Lacton bildet, wie sie selbst auch kein Anhydrid zu geben im Stande ist. Ein weiteres Studium derselben wird hoffentlich Licht auf die Constitution der Pinsäure werfen.

Hrn. Dr. Villiger sage ich für seine treffliche Hülfe bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

---

60. Hugo Eckenroth und Karl Klein: Ueber die Einwirkung einiger sauerstoffhaltiger Halogenverbindungen auf Benzoësäuresulfinidnatrium (Saccharin).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Ludwigshafen a/Rh.]

[Eingeg. am 5. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Wie das Phtalimid den Imidwasserstoff leicht gegen Natrium oder Kalium austauscht, so lässt sich auch im Benzoësäuresulfinid durch einfaches Sättigen mit Kali- oder Natronlauge und Eindampfen der erhaltenen Lösung ein vollkommen wasserfreies Kalium- oder Natriumsalz darstellen. C. Fahlberg und R. List[1]) haben nun gezeigt, dass durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Jodäthyl der Aether des Benzoësäuresulfinids entsteht, und war es uns interessant zu erfahren, ob auch andere Halogenverbindungen mit derselben Leichtigkeit mit Benzoësäuresulfinidnatrium in Reaction treten. Wir liessen einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen auf Benzoësäuresulfinidnatrium einwirken und zwar zuerst das Monochloraceton.

[1]) C. Fahlberg und R. List, diese Berichte 20, 1596.

1. Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.CH_2.CO.CH_3.$$

20 g *o*-Benzoësäuresulfinidnatrium wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Monochloraceton auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ca. 6 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gebildete Krystallbrei durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Chlornatrium befreit und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, lange, weisse Nadeln aus, die, durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen gereinigt, bei 143° C. schmelzen. Die Krystalle sind in kaltem Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton. Während das Benzoësäuresulfinidnatrium ein ausserordentlich intensiv süss schmeckender Körper ist, hat das gebildete Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinid diese Eigenschaft vollständig verloren, ein Verhalten, welches auch C. Fahlberg und R. List l. c. bei dem Aether des Benzoësäuresulfinids beobachtet haben.

Die Analyse lieferte der Formel $C_{10}H_9O_4SN$ entsprechende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: C 50.20, H 3.76, N 5.85, S 13.38.
Gef. » » 50.12, » 3.92, » 5.68, » 13.33.

2. Phenylhydrazon des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.CH_2.C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \\ \diagdown\!\!\!= N.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

Kocht man molekulare Mengen des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung einige Minuten lang, so scheidet sich beim Erkalten das Hydrazon des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids in feinen goldgelben Nadeln aus, welche, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 166° schmelzen. Das Hydrazon ist schwer löslich in heissem Wasser, in Alkohol, leichter in heissem Benzol.

Die Analyse lieferte für die Formel $C_{16}H_{15}O_3SN_3$ entsprechende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: N 12.76.
Gef. » » 12.55, 12.80.

3. Acetonyl-*o*-Brombenzoësäuresulfinid,

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.CH_2CO\,CH_3.$$

Dasselbe wurde dargestellt durch Einwirkung von Brom auf das Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinid im geschlossenen Rohr und Erhitzen desselben auf 120° während 2 Stunden. Das Reactionsproduct löste sich in viel kochendem Alkohol, worauf es in feinen weissen Nadeln

krystallisirte. Die neue Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 168°.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab für die Formel $C_{10}H_8O_4BrSN$ folgende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: Br 25.15.
Gef. » » 25.06.

4. Spaltungsversuch des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids.

Bei der Spaltung des Aethyläthers des *o*-Benzoësäuresulfinids erhielten C. Fahlberg und R. List l. c. die *o*-Aethylamidosulfobenzoësäure. Analog müsste demnach durch Spaltung des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids eine *o*-Acetonylamidosulfobenzoësäure entstehen. Bei der Behandlung des Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinids in wässriger Lösung mit Natronlauge tritt jedoch eine tiefere Zersetzung ein; es spaltet sich der Acetonrest ab, unter Bildung von Acetonalkohol, während das *o*-Benzoësäuresulfinid unter Abgabe von Ammoniak in *o*-Sulfobenzoësäure übergeht. Diese Zersetzung beginnt bereits in der Kälte und wird Fehling'sche Lösung durch den gebildeten Acetonalkohol sofort reducirt. Die Spaltung verläuft quantitativ. Der Nachweis derselben wird leicht dadurch erbracht, dass man eine gewogene Menge Acetonyl-*o*-Benzoësäuresulfinid mit Natronlauge zersetzt und Jodlösung zugiebt. Das gebildete Jodoform wird in einer bestimmten Menge Aether gelöst, ein aliquoter Theil dieser ätherischen Jodoformlösung verdunstet und der Rückstand getrocknet und gewogen.

Analyse: 0.1 g Substanz ergab 0.0238 g Jodoform. Ber. für C_3H_5O.
Procente: 23.84.
Gef. » 23.80.

5. Phenacyl-*o*-Benzoësäuresulfinid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N\,.\,CH_2CO\,C_6H_5.$$

Molekulare Mengen *o*-Benzoësäuresulfinidnatrium und Bromacetophenon werden im Paraffinbade bei einer Temperatur von 150° ca. 2 Std. lang erhitzt, wobei die Masse zuerst flüssig und dann vollkommen fest wird. Das Reactionsproduct wird alsdann zur Entfernung des gebildeten Bromnatriums mit kochendem Wasser behandelt und in viel heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten krystallisirt daraus die neue Verbindung in weissen schönen Krystallen, welche, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, einen Schmelzpunkt von 194.5° C. zeigen. Das Phenacyl-*o*-Benzoësäuresulfinid ist löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Die Analyse lieferte der Formel $C_{15}H_{11}O_4SN$ entsprechende Werthe:

Ber. Procente: C 59.80, H 3.65, S 10.63, N 4.65.
Gef. » » 59.65, » 3.81, » 10.58, » 4.60.

6. Phenylhydrazon des Phenacyl-*o*-Benzoësäuresulfinids,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.CH_2.C<\begin{matrix}C_6H_5\\N.NH.C_6H_5\end{matrix}.$$

Zur Darstellung des Hydrazons des Phenacyl-*o*-Benzoësäuresulfinids wurden molekulare Mengen Phenylhydrazin und Phenacyl-o-Benzoësäuresulfinid in Eisessig gelöst und einige Zeit gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in Form von gelben, feinen Nadeln ab, welche, zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 168° C. zeigen. Leicht löslich ist das Hydrazon in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}N_3O_3S$.
Procente: N 10.74.
Gef. » » 10.97.

7. Spaltung des Phenacyl-*o*-Benzoësäuresulfinids mit Kali. Phenacylsulfamidobenzoësäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2NH.CH_2COC_6H_5\end{matrix}$.

2 g Substanz wurden mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit tief dunkelroth färbte und das Phenacyl-*o*-Benzoësäuresulfinid rasch in Lösung ging. Zur Vollendung der Reaction wurde die Erwärmung noch ca. ½ Stunde fortgesetzt und alsdann Salzsäure zugegeben und erkalten lassen. Es schied sich nach einiger Zeit ein ölartiger Körper aus, welcher nach mehrmaligem Auswaschen fest wurde. Derselbe löste sich in Alkohol und krystallisirte daraus nach einigem Stehen in gelblichen, sternartig gruppirten Nadeln. Durch öfteres Umkrystallisiren wurden dieselben gereinigt und zeigten den constanten Schmp. 160° C.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_5SN$.
Procente: N 4.38.
Gef. » » 4.12.

Die Säure giebt mit Kali und Natron gut krystallisirende Salze.

Wir beabsichtigen noch weitere sauerstoffhaltige Halogenverbindungen auf das *o*-Benzoësäuresulfinidnatrium einwirken zu lassen und gedenken demnächst darüber zu berichten.

61. N. Zelinsky und N. Tschernoswitow: Ueber stereoisomere Dimethyltricarballylsäuren.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 6. Februar.)

Die bei den substituirten Bernstein- und Glutarsäuren von verschiedenen Forschern gefundenen Isomerieverhältnisse und beobachteten Uebergänge der einen Modification in die andere liessen es wünschenswerth erscheinen, die symmetrisch bisubstituirten Tricarballylsäuren daraufhin zu studiren. Bisher sind solche Verbindungen nicht dargestellt und untersucht worden; die Theorie liess aber voraussehen, dass hierbei ähnliche Erscheinungen auftreten würden, und weiterhin war zu erwarten, dass die beiden zu erhaltenden stereoisomeren Säuren mit der gleichen Leichtigkeit die ihnen entsprechenden Anhydroverbindungen geben würden, was bekanntlich bei symmetrisch bisubstituirten Bernstein- und Glutarsäuren nicht der Fall ist. In Folgendem seien die Resultate unserer Untersuchung über symmetrische Dimethyltricarballylsäuren zusammengestellt.

Als Ausgangsproduct wählten wir Dimethylcyantricarballylsäureester[1]), der vor einiger Zeit von Barthe beschrieben, aber nicht weiter untersucht worden ist. Wir veränderten die Reactionsbedingungen von Barthe, indem wir 2 Mol. Brompropionsäureester auf 1 Mol. Cyanessigsäureester in Gegenwart von 2 Atomen Natrium nach folgender Gleichung einwirken liessen:

$$NC.CH_2.COOC_2H_5 + 2\,Na + 2\,CH_3CHBrCOOC_2H_5 = CH_3.CH(COOC_2H_5)-C(COOC_2H_5).CN-CH(COOC_2H_5).CH_3 + 2\,NaBr.$$

Zu dem Alkoholat (46 g Natrium in 500 g absol. Alkohol) wurden am Rückflusskühler 113 g Cyanessigsäureester zugegeben und alsdann 362 g Brompropionsäureester portionsweise unter beständigem Schütteln zufliessen lassen. Hierbei trat freiwillige Erwärmung auf, unter gleichzeitiger Abscheidung von Bromnatrium. Die Reaction wurde durch 5stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das in üblicher Weise isolirte Reactionsproduct, ein dickes, schwach dunkel gefärbtes Oel, wurde im Vacuum bei 17 mm Druck fractionirt und zwei Fractionen erhalten:

I. 160—190° = 50 g; II. 190—210° = 166 g,

wobei fast Alles bei 195—197° überging. Dieselbe Fraction siedete bei 30 mm Druck bei 114—215°. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{23}NO_6$

Procente: N 4.47.

Gef. » » 4.60.

[1]) Ann. d. Chem. et de Phys. [1892] 281.

Somit war die Reaction in der gewünschten Weise verlaufen und lag der Dimethylcyantricarballylsäureester vor.

Die zweite Fraction (190 — 210°) wurde mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und derselben Menge Wasser am Steigrohr unter mehrstündigem Erhitzen verseift. Um ein Verkohlen und starke Dunkelfärbung zu vermeiden, wurde von Zeit zu Zeit Wasser zur Verseifungsmasse zugefügt. Beim Abkühlen der Reactionsmasse schied sich im Kolben eine Krystallkruste ab. Durch Zusatz einer geringen Menge Wasser zu dem dickflüssigen Kolbeninhalt schied sich ein weiterer reichlicher Antheil der organischen Säure ab. Die rohe Säure wurde abgesogen und mit wenig Wasser gewaschen. Die Krystalle wurden unter Zuhülfenahme von Thierkohle in Wasser gelöst und die farblose, filtrirte Lösung auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Die nach längerem Stehenlassen zuerst ausgeschiedenen Krystalle (in geringer Menge: 3 g) wurden mehrmals aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich waren, umkrystallisirt. Sie zeigten zuletzt einen Schmp. 203—204°, der gleichzeitig auch ihr Zersetzungspunkt ist. (Wasserabspaltung.)

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.05, H 5.88.

Gef. » » 47.33, » 6.07.

Die Titration mit Natronlauge (1 ccm 0.00435 NaOH) stimmte für eine dreibasische Säure:

0.1081 g Säure verbrauchten 14.6 ccm Natronlauge

Ber. für $C_8H_{12}O_6$ 14.59 « «

Somit war bei der Verseifung Dimethyltricarballylsäure nach folgender Gleichung entstanden:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 & COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \\ CH_3 . CH & C . CN & CH . CH_3 \end{matrix} + 5\,H_2O$$

$$= \begin{matrix} COOH & COOH & COOH \\ CH_3 . CH & C . H & CH . CH_3 \end{matrix} + NH_3 + CO_2 + 3\,C_2H_5OH.$$

Die Säure (203 — 204°) ist in Wasser schwer löslich (bei 20° lösen 100 Th. Wasser 2.73 Th. Säure), ebenso in kochendem Aceton, unlöslich in Benzol, Ligroïn, Chloroform, dagegen verhältnissmässig leicht löslich in Alkohol und in Aether. Bei langsamer Krystallisation aus Wasser wird sie in eigenartigen, völlig asymmetrischen Prismen erhalten, welche seltene und interessante krystallographische Verhältnisse aufweisen und über welche später berichtet werden soll.

Anhydrisirung der Säure 203 — 204°.

Erwärmt man die Säure 203 — 204° mit einem kleinen Ueberschuss von Acetylchlorid auf dem Wasserbade, so tritt Lösung ein. Das Reactionsproduct, über Aetzkali ins Vacuum gestellt, bildete nach

3 Tagen eine harte Krystallmasse, welche sich vollständig in Chloroform in der Kälte löste. Durch Zusatz von Petroleumäther bis zur beginnenden Trübung wurde die Verbindung in kleinen Krystallaggregaten erhalten vom Schmp. 111—113°. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.
Gef. » » 51.49, » 5.33.

Somit war die Anhydrosäure entstanden. Durch Erwärmen derselben mit Wasser wurde ausschliesslich die Ausgangssäure vom Schmp. 203 bis 204° wiedergewonnen.

Beim Erwärmen der Säure 203 — 204° auf 210° im Oelbade wurde gleichfalls Wasserabspaltung nachgewiesen. Das Reactionsproduct — eine dicke, durchsichtige, zähe Masse — wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.
Gef. » » 51 36, » 5.33.

Aus einem Gemisch von Chloroform und Petroleumäther schied sich die Verbindung in ölförmigen Tropfen ab, welche erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrten. In Wasser löste sich diese Anhydrosäure leicht; aus der eingeengten wässrigen Lösung schieden sich keine Krystalle aus, sondern wurde erst nach Verdunsten der gesammten Wassermenge über Schwefelsäure eine weisse krystallinische Masse erhalten, welche bei 146—147° schmolz und etwas über 150° erhitzt sich unter Wasserabspaltung zersetzte.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.05, H 5.88.
Gef. » » 47.03, » 5.99.

Somit war auf diesem Wege ein Uebergang der schwer löslichen und bei 203—204° schmelzenden Säure zu einer leicht löslichen und niedrig schmelzenden Säure von der gleichen Zusammensetzung erzielt worden. Dieselbe Säure wurde von uns auch, wie weiter zu ersehen, direct aus dem ursprünglichen Säuregemisch isolirt.

Nachdem aus der ursprünglichen wässrigen Lösung des erhaltenen Verseifungsproductes die höher schmelzende Säure 203 — 204° abgeschieden worden war, wurde der Rest einer fractionirten Krystallisation unterworfen. Die innerhalb grösserer Intervalle schmelzenden Fractionen wurden aus Essigäther und Ligroïn einzeln umkrystallisirt, wobei als Endresultat drei Fractionen erhalten wurden vom Schmelzpunkte:

I. 140—150°
II. 140—142° unter Zersetzung.
III. 170—172°

Die Analyse dieser 3 Fractionen ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.05, H 5.88.

Gef. » » 47.22, 47.22, 47.32, » 5.95, 5.92, 5.88.

Somit wiesen alle erhaltenen Fractionen dieselbe Zusammensetzung auf, mussten aber immer noch als Gemische aufgefasst werden. Nach vielen Vorversuchen haben wir zur Trennung der bei der Reaction erhaltenen Säuren von derselben Zusammensetzung den sichersten, wenn zwar langwierigen Weg der Trennung aus wässriger Lösung vorgenommen. Durch Einführen eines Krystalles der Säure 203—204° in die concentrirte wässrige Lösung des Säuregemisches wurden die letzten Antheile der schwer löslichen Säure entfernt. Bei systematisch fortgesetzter Krystallisation wurden im Endresultat folgende zwei krystallinische Säuren erhalten:

a) Schmelzpunkt 175—176° unter Wasserabspaltung.

b) » 148—149° (Zersetzung bei 152°).

Die Säure a) 175—176° wurde aus Wasser in harten opaken Krusten erhalten:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.05, H 5.88.

Gef. » » 46.94, » 5.82.

Die Titration mit Natronlauge wies auf eine dreibasische Säure hin:

0.1217 g Säure erforderten 16.3 ccm Natronlauge.

Ber. für $C_8H_{12}O_6$ 16.46 » » (0.00435).

Aus einem Gemisch von Aceton und Toluol wurde dieselbe Säure von unverändertem Schmelzpunkt 175—176° in Form zerstreut auftretender, strahlenförmig gruppirter Nadeln erhalten. Die durch Titration bestimmte Löslichkeit dieser Säure in Wasser ergab: 100 g Wasser von 17° lösen 19.56 g der Säure.

Sie ist leicht löslich in Aceton, dagegen unlöslich in Chloroform, Benzol und in Ligroïn.

Die Säure b) 148—149° wird aus Wasser in dünnen Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.05, H 5.88.

Gef. » » 47.08, » 6.01.

Die Titration, gleichfalls auf eine dreibasische Säure hindeutend, ergab:

auf 0.1527 g Säure 20.5 ccm Natronlauge.

Ber. für $C_8H_{12}O_6$ 20.64 » » (0.00435).

Auch bei dieser Säure änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr bei fortgesetzter Krystallisation. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, sehr schwer löslich selbst in viel heissem Benzol und Chloroform, und unlöslich in Petroleumäther.

Anhydrisirung der Säuren a und b.

Säure a 174—175°. Beim Erhitzen der Säure mit einem geringen Ueberschuss von Acetylchlorid auf dem Wasserbade verwandelte sie sich in eine flüssige Anhydrosäure, welche auch bei längerem Stehenlassen über Aetzkali im Vacuum nicht krystallisirte (im Gegensatz zu dem oben erwähnten Anhydrid der Säure 203—204°); dieses Anhydrid löste sich leicht und vollständig in der Kälte in Benzol und Chloroform. Durch Hinzufügen von Ligroïn zu der Chloroformlösung wurde das Anhydrid in 3 verschiedenen Fractionen als öliges Product erhalten, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarrten. Die erste Fraction wurde nach dem Abpressen auf einer Thonplatte nochmals umkrystallisirt (Chloroform und Ligroïn) und bei 118—128° schmelzende Krystalle erhalten, bei nochmaliger Krystallisation wurden rhombische Prismen von gleichem Schmelzpunkt 118—128° erhalten, welche in Wasser gelöst in die Säure vom Schmelzpunkt 175—176° wieder übergingen. — Die zweite Fraction (aus Chloroform und Ligroïn) in geringer Menge erhalten, ergab nach dem Auflösen in Wasser gleichfalls die Säure 175—176°. — Die dritte Fraction des Anhydrids gab gegen das Ende verjüngte rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 129—130°, welche unter Wasseraufnahme gleichfalls die Ausgangssäure 175—176° lieferten. Die Analyse dieser Anhydrosäure ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.
Gef. » » 51.38, » 5.41.

Somit hatten wir auch für diese Säure das entsprechende Anhydrid 129—130° erhalten, das vollständig wieder in die Ausgangssäure überführbar war.

Beim Erhitzen der Säure 175—176° für sich im Oelbade auf 200° wurde nach erfolgter Wasserabspaltung eine zähe wasserklare Masse erhalten (ähnlich dem oben beschriebenen Product aus der Säure 203—204°), welche analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.
Gef. » » 51.99, » 5.49.

Unter Aufnahme der Elemente des Wassers ergab diese Anhydrosäure wieder die Ausgangssäure 175—176°. Somit gelang es uns nicht, auf dem Wege des Anhydrids zu einer anderen als der Ausgangssäure 175—176° überzugehen.

Säure b 148—149°. Beim Behandeln mit Acetylchlorid, unter den gleichen oben beschriebenen Bedingungen, wurde ein in Chloroform leicht lösliches krystallinisches Product erhalten, welches unter Zuhülfenahme von Petroleumäther (bis zur Trübung) in rosettenartigen Nädelchen erhalten wurde vom Schmelzpunkt 117—119°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.
Gef. » » 51.71, » 5.47.

Unter Wasseraufnahme ging diese Anhydrosäure wieder in die Ausgangssäure 148—149° über. Beim Erhitzen der Säure b 148—149° für sich auf 200° resultirte ein zähes durchsichtiges Anhydrid, das unter Wasseraufnahme wieder die Ausgangssäure 148—149° ergab.

Verhalten der Säuren a und b zu Salzsäure beim Erhitzen.

Beide Säuren gaben beim 12stündigen Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit einem Ueberschuss von Salzsäure (2 Vol. concentrirte Säure + 1 Vol. Wasser) auf 190—200° ein bei 167—175° schmelzendes Säuregemisch, aus dem in beiden Fällen beim Behandeln mit Wasser mit Sicherheit die schwerlösliche, höher schmelzende Säure 203—204° isolirt werden konnte. Ebenso lieferte die der Säure 148—149° entsprechende Anhydrosäure, Schmp. 117—119°, direct mit Salzsäure erhitzt, die Säure 203—204°.

Wir lassen der Uebersichtlichkeit wegen hier eine tabellarische Uebersicht der beobachteten Uebergänge folgen:

Fractionirung des Verseifungsproductes	Behandeln mit Acetylchlorid		Erhitzen auf 200—210°		Erhitzen mit Salzsäure auf 190—200°
	Anhydrid	nach Wasseraufnahme: Säure	Anhydrid	nach Wasseraufnahme: Säure	
Säure 203—204°	111—113°	203—204°	zähes, klares Oel	148—149°	203—204°
» 175—176°	129—130°	175—176°	»	175—176°	203—204°
» 148—149°	117—119°	148—149°	»	148—149°	203—204°

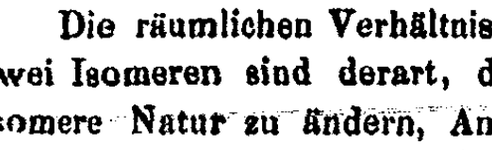
Somit entstehen bei der Verseifung[1]) des Dimethylcyantricarballylsäureesters drei ziemlich genau charakterisirte Säuren. Alle drei geben leicht beim Behandeln mit Acetylchlorid die ihnen entsprechenden Anhydrosäuren. Beim Erhitzen der Säuren für sich werden gleichfalls Anhydrosäuren erhalten, welche möglicherweise anderer Constitution sind, die aber mit Ausnahme des aus schwerlöslicher Säure entstandenen Products wieder unter Wasseraufnahme die zugehörigen Säuren liefern. Wenn die Reaction zwischen α-Brompropionsäureester und Cyanessigsäureester in normaler Weise verlaufen ist, so müssen wir annehmen, dass hier drei stereoisomere symmetrische

[1]) Aus 166 g des Dimethylcyantricarballylsäureesters wurden 80 g der krystallinischen Rohsäure — Dimethyltricarballylsäure — erhalten.

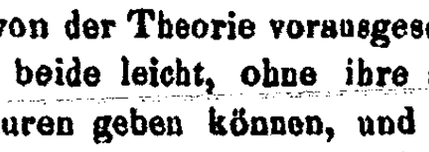
Dimethyltricarballylsäuren vorliegen, obgleich in diesen Säuren nur zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind. Für die Zusammengehörigkeit dieser drei Säuren spricht weiterhin auch der von uns beobachtete Uebergang derselben in eine und dieselbe hochschmelzende Säure 203—204° beim Erhitzen mit Salzsäure.

Die Structur der Dimethyltricarballylsäuren ist die folgende:

1. Modification:



2. Modification:



Die räumlichen Verhältnisse der von der Theorie vorausgesehenen zwei Isomeren sind derart, dass sie beide leicht, ohne ihre stereoisomere Natur zu ändern, Anhydrosäuren geben können, und dieser Punkt unterscheidet unsere Dimethyltricarballylsäuren wesentlich von den symmetrischen disubstituirten Bernsteinsäuren und Glutarsäuren, die bekanntlich sich in ihren stereoisomeren Modificationen nicht mit derselben Leichtigkeit anhydrisiren lassen.

Welcher von den beiden oben skizzirten Modificationen die von uns erhaltenen Säuren einzeln entsprechen und wie die Stereostructur der gleichzeitig isolirten dritten Säure aufzufassen ist, müssen wir einstweilen dahingestellt sein lassen.

Charakteristisch für diese drei Säuren ist das Verhalten derselben beim Kochen der wässrigen Lösung mit Kupferacetat, indem in der Hitze eine blaugrüne Ausscheidung des Kupfersalzes erfolgt, welche sich beim Erkalten wieder löst[1]). Aehnlich verhält sich auch das Baryumsalz unserer Säure 175—176°, die beiden anderen Dimethyltricarballylsäuren haben wir auf das Baryumsalz nicht geprüft.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

[1]) Ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich Camphoronsäure; an die letztere erinnert auch weiterhin die leichte Anhydrisirung der Dimethyltricarballylsäuren beim Schmelzen, sowie die in einem vorläufigen Versuch von mir gemachte Beobachtung, dass Dimethyltricarballylsäure mit Aetzkalk destillirt ein Keton vom Siedepunkt 100—105° giebt. In seiner Arbeit »über die Verbindungen aus der Camphergruppe« erwähnt unter anderem Kachler (Ann. d. Chem. 159, 294) die Entstehung eines ketonartigen Körpers, Siedepunkt 105—115°, den er weiter nicht untersucht hat. Dieses lässt mich vermuthen, dass Dimethyltricarballylsäure und Camphoronsäure zu einander in naher Beziehung stehen, und dass die Ansicht von Bredt (diese Berichte 26, 3049), dass Camphoronsäure — Trimethyltricarballylsäure vorstellt — weitere Stützpunkte finden könnte. N. Z.

62. A. Clever und W. Muthmann: Untersuchungen über den Schwefelstickstoff.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefeldichlorid entsteht bekanntlich neben anderen Producten ein in schönen orangerothen Prismen krystallisirender Körper, der nach den Untersuchungen von Ferdos und Gélis [1]) die empirische Formel NS besitzt; neuerdings hat Schenck [2]) dargethan, dass der Substanz die Formel S_4N_4 zukommt. Schenck ermittelte die Molekulargrösse durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalinlösung; wir haben zunächst die Siedepunktserhöhung in Schwefelkohlenstofflösung festgestellt und können das Resultat Schenck's bestätigen; zwei Versuche ergaben die Zahlen 182 und 188, während für N_4S_4 184 sich berechnet.

Wir haben zunächst die Einwirkung von Brom auf Schwefelstickstoff studirt und dabei folgende Resultate erhalten:

1. Trägt man in eine Lösung von Schwefelstickstoff in Schwefelkohlenstoff Brom im Ueberschuss ein und lässt 24 Stunden stehen, so fällt in reichlicher Menge ein in tief broncefarbenen feinen Prismen krystallisirender Körper aus, der durch schnelles Trocknen auf einem Thonscherben leicht in analysenreinem Zustand erhalten werden kann. Diese Substanz zersetzt sich beim Liegen an feuchter Luft; es entweicht Bromschwefel und es resultirt schliesslich ein hellgelb gefärbter amorpher Körper. Mit Wasser entsteht schweflige Säure und eine eigenthümlich riechende noch nicht näher untersuchte Substanz; ausserdem scheidet sich Schwefel ab und in der abfiltrirten wässrigen Lösung war Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure nachzuweisen.

Die Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich; es wurde Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aether, Benzol, Toluol versucht; Salpetersäure wirkt oxydirend unter Feuererscheinung; concentrirte Schwefelsäure bildet Stickstoff, Schwefeldioxyd und Bromschwefel.

Die Analyse führte auf die Formel $N_4S_4Br_4$:

Analyse: Ber. für $S_4N_4Br_4$.

Procente:	N 11.11,	S 25.39,	Br 63.49,
Gef. »	» 11.22, 11.50,	» 25.41, 25.11,	» 63.44, 63.44.

2. Lässt man den beschriebenen Körper an der Luft liegen, so dunstet Bromschwefel ab und er verwandelt sich in eine gelbe,

---

[1]) Compt. rend. 31, 702.

[2]) Ber. d. naturforschenden Gesellschaft zu Halle v. 16. Februar 1895.

amorphe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ebenfalls unlösliche Substanz, welcher die Formel $N_4S_5Br_2$ zukommt:

Analyse: Ber. für $N_4S_5Br_2$.

Procente: N 14.89, S 42.55, Br 42.55.

Gef. » » 15.90, 15.80, 15.74, » 41.25, 44.10, » 42.59, 39.74.

Da die Substanz nicht umkrystallisirt werden konnte, so waren genauere Analysenresultate nicht zu erhalten. Wahrscheinlich ist sie ein Additionsproduct $S_4N_4SBr_2$, analog dem von Demarçay[1]) erhaltenen $S_4N_4SCl_2$.

Gegen Wasser verhält sich der Körper ähnlich wie der unter 1. beschriebene; man beobachtet Schwefelabscheidung, Bildung von Bromwasserstoff und den oben erwähnten auffallenden Geruch.

3. Lässt man Bromdämpfe in der Kälte auf Schwefelstickstoff einwirken, so wird das Brom begierig absorbirt; die ganze Masse verflüssigt sich und nach einigen Tagen bilden sich prächtige, bis erbsengrosse, tief granatroth gefärbte Krystalle. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung $N_4S_4Br_6$.

Analyse: Ber. für $N_4S_4Br_6$.

Procente: N 8.43, S 19.28, Br 72.29.

Gef. » » 7.30, 7.62, » 20.19, 20.22, » 72.33, 72.10.

Die Substanz ist sehr zersetzlich und verliert an der Luft Brom; auch beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff geht Brom in Lösung. Beim längeren Liegen an der Luft entsteht wieder der unter 2. beschriebene gelbe Körper $N_4S_5Br_2$.

Wir haben dann weiter begonnen, die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf den Schwefelstickstoff, sowie auf die beschriebenen Bromderivate zu studiren und sind dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

Lässt man eine Lösung von Stickstoffdioxyd (NO_2) in Schwefelkohlenstoff auf Schwefelstickstoff einwirken, so scheidet sich nach einigen Stunden an den Wandungen des Gefässes eine weisse Krystallmasse ab, welche man schnell auf einem Thonteller trocknen und in ein gut schliessendes Gefäss bringen muss, da der Körper an der Luft äusserst zerfliesslich ist. Er besteht aus doppelbrechenden, kleinen farblosen Blättchen. Eine Analyse ergab Zahlen, welche annähernd auf die Formel NSO_4 stimmen.

Analyse: Ber. für NSO_4.

Procente: N 12.72, S 29.09.

Gef. » » 11.30, » 29.41.

Mit Wasser reagirt die Substanz heftig unter starkem Zischen; es entweicht Stickoxyd (NO) und Schwefelsäure geht in Lösung. Dies Verhalten würde obige Formel bestätigen:

$$NSO_4 + H_2O = NO + H_2SO_4.$$

[1]) Compt. rend. 91, 854.

Wir müssen indessen bemerken, dass die Untersuchung über die Substanz noch nicht abgeschlossen ist und wir zunächst versuchen werden, genauere analytische Zahlen zu erhalten.

Suspendirt man den oben beschriebenen broncefarbenen Körper $N_4S_4Br_4$ in Schwefelkohlenstoff und digerirt mit Stickstoffdioxyd-Lösung, bis die zuerst eintretende Gasentwicklung aufgehört hat, so erhält man eine tiefrothe Lösung von Brom im Schwefelkohlenstoff, während ein feinpulveriger, aus mikroskopischen Prismen bestehender Körper sich abscheidet. Derselbe besitzt eine schön canariengelbe Farbe und ist ziemlich luftbeständig; erst nach längerem Liegen beginnt er sich unter Stickstoffdioxyd-Entwicklung zu zersetzen. Die Analyse ergab die völlige Abwesenheit von Brom; wir erhielten folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für NSO			
	Procente:	N 22.58,	S 53.06.
Ber. für $N_5S_6O_4$	»	» 21.53,	» 58.89.
Gef.	»	» 21.53,	» 56.83, 59.06.

Ob der Substanz die einfache Formel NSO oder die complicirtere $N_5S_6O_4$ zukommt, möchten wir noch nicht endgültig entscheiden; es ist schwierig, den Körper in grösserer Menge analysenrein zu erhalten; unter dem Mikroskop bemerkt man neben den gelben Nadeln regelmässig kleine Mengen eines amorphen, gelben Pulvers, das sich durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff nicht entfernen lässt. Wir möchten die Formel NSO für die wahrscheinlichere erklären, obwohl die Analysen besser auf $N_5S_6O_4$ stimmen.

Der Körper ist nur bei niederen Temperaturen beständig; schon die Handwärme genügt, um eine plötzliche Zersetzung herbeizuführen. Erwärmt man ein Reagenzglas, in dem sich etwas von der Substanz befindet, mit der Hand, so findet nach einiger Zeit unter plötzlichem Aufflammen mit violettem, glänzendem Licht Verpuffung statt; dabei bilden sich Schwefel, Schwefeldioxyd, Stickstoff und in geringer Menge Oxyde des Stickstoffs.

In kaltem Wasser löst sich der Körper mit gelber Farbe auf; die Lösung reagirt neutral, beim Erwärmen scheidet sich aus der Lösung ein schwarzer Körper ab, der bald unter Entwicklung eines eigenthümlich riechenden Gases in Schwefel übergeht. Der dabei auftretende Geruch ist derselbe, den man beobachtet, wenn man die oben beschriebenen Bromproducte mit Wasser kocht, nur tritt er viel stärker auf; er erinnert an den Geruch, der beim langsamen Verbrennen von Schwefel entsteht, und wir vermuthen, dass er von einem niederen Oxyd des Schwefels herrührt. Wir sind damit beschäftigt, diesen Körper zu isoliren.

Mit Alkohol reagirt die Substanz anders; es entsteht eine tief dunkelrothe Lösung, welche beim Kochen schweflige Säure entwickelt,

während sich eine krystallinische Substanz abscheidet, mit deren Analyse wir beschäftigt sind.

Auch die Substanz $N_4S_5Br_2$ giebt mit Stickstoffdioxyd eine Verbindung, die schön krystallisirt; eine Reihe von Analysen führte auf die Formel $N_4S_3O_6$.

Analyse: Ber. für $N_4S_3O_6$

Procente: N 22.58, S 38.70.

Gef. » » 22.54, » 38.48.

Sie krystallisirt in grossen, tiefgelben Nadeln, zersetzt sich bei Wasserbadtemperatur unter Feuererscheinung und verhält sich gegen Wasser ähnlich wie die zuletzt beschriebene Substanz. Näher ist sie noch nicht untersucht.

Wir enthalten uns einstweilen jeder Speculation über die Constitution der beschriebenen, merkwürdigen Körper und bitten, diese Mittheilung als eine vorläufige zu betrachten; wir beabsichtigen, die Untersuchung auf die Einwirkung von Chlor und Jod, sowie der Chloride des Phosphors auf den Schwefelstickstoff auszudehnen.

München, chem. Labor. der kgl. bayr. Akad. d. Wissensch.

---

63. Ferd. Tiemann: Bemerkung.

(Eingegangen am 10. Februar).

Einem Ersuchen des Hrn. O. Wallach gern Folge gebend, constatire ich hierdurch, dass ich Hrn. Wallach von den von F. Semmler und mir ausgeführten Arbeiten über Bihydrocarveol erst am 15. August 1895 in Kenntniss gesetzt habe, nachdem ich dieselben in der letzten Juli-Sitzung 1895 vorgetragen und der Redaction zur Drucklegung übergeben hatte. Dieser Umstand ist Anlass zu einem Missverständniss zwischen Hrn. Wallach und mir geworden, welches diese Zeilen zu beseitigen bezwecken, indem sie gleichzeitig feststellen, dass mir die Absicht ferngelegen hat, Hrn. Wallach in der Angelegenheit einen Vorwurf zu machen.

64. Carl Hell und Carl Gaab: Ueber Derivate des Isoanethols.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Bei den in Gemeinschaft mit Gärttner ausgeführten Untersuchungen des Einen von uns über Bromderivate des Anethols[1]) wurde die Beobachtung gemacht, dass bei der Oxydation des aus dem Monobromanetholdibromid beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessiglösung resultirenden Ketons, $C_6H_3Br(OCH_3)CO.CHBr.CH_3$ oder $C_6H_3Br(OCH_3)CHBr.CO.CH_3$ mit Chamäleonlösung neben reichlichen Mengen der gewöhnlichen (Meta) Monobromanissäure auch noch eine in Wasser leichter lösliche auf Grund der Analyse ihres Baryumsalzes als eine Ketonsäure angesprochene Verbindung entstehe, eine Verbindung, die bei späterer Wiederholung dieser Versuche mit einem reineren, aus Sternanisöl durch fractionirte Destillation gewonnenen Anethol nicht mehr erhalten werden konnte, so dass die Vermuthung nahe lag, dass bei den Versuchen von Gärttner, die mit einem Anethol von unbekannter Provenienz angestellt waren, neben dem eigentlichen Anethol noch eine Beimengung vorhanden gewesen sei, die zu dieser von der Bromanissäure in jeder Beziehung verschiedenen Ketonsäure Veranlassung gab und die möglicherweise aus dem Isoanethol bestand.

Durch die Untersuchungen von Grimaux[2]) ist festgestellt, dass in dem Esdragonöl, worin früher auf Grund der Untersuchungen von Laurent und Gerhardt auch als wesentlicher Bestandtheil Anethol angenommen wurde, Isoanethol (Paramethoxylallylbenzol) enthalten sei, und es lag daher nahe, dieses verhältnissmässig leicht zugängliche Ausgangsmaterial zu einer analogen Untersuchung der Bromderivate des Isoanethols zu benutzen, um über die oben ausgesprochene Vermuthung wegen der Bildung einer Ketonsäure näheren Aufschluss zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurden 500 g von Schimmel & Co. in Leipzig bezogenes Esdragonöl einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und es gelang leicht daraus nach mehrmaligem Fractioniren etwa die Hälfte eines zwischen 208 und 214° übergehenden Hauptbestandtheiles zu erhalten, der sich im Wesentlichen aus Isoanethol bestehend erwies, und mit dem die in Folgendem beschriebenen Versuche ausgeführt wurden.

Monobromisoanetholdibromid.

50 g des erwähnten, das Isoanethol enthaltenden Destillats vom Siedepunkt 208—214° wurde in der doppelten Menge wasser- und alkoholfreien Aethers gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung

[1]) Journ. prakt. Chem. (2) 51. [2]) Compt. rend. 117, 1089.

mit Eis aus einem Scheidetrichter 32.5 ccm trockenen Brome eintropfen gelassen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine zähflüssige, gelblich-braune, von beigemengtem Bromwasserstoff noch stark rauchende Masse zurück, die wie eine Reihe damit vorgenommener Versuche zeigte, am zweckmässigsten in folgender Weise gereinigt wird.

Zunächst wurde wiederholt mit Wasser solange ausgewaschen, bis dieses nicht mehr gelb gefärbt wurde. Die Masse nahm nun eine etwas festere, mehr wachsartige Consistenz an, so dass sie auf Filtrirpapier gestrichen und durch Pressen von beigemengten zähflüssigen Nebenproducten gereinigt werden konnte. Noch festere Consistenz erhielt die Masse durch das darauf folgende wiederholte Anreiben mit wenig kaltem Alkohol. Sie war nun in einem Zustande, dass man zum Krystallisiren aus leichtflüchtigem Petroläther schreiten konnte; eine Operation, die aber dadurch ungemein erschwert wurde, dass sich neben einigen mehr oder weniger reinen derben festen Krystallmassen von weisser Farbe, die sich an der Wandung des Glases abschieden, zunächst ein ölig-flüssiger Körper abschied, der erst nach Verlauf von einigen Tagen zu einer festen Masse erstarrte, die noch stark verunreinigt mit öligen Nebenproducten war, aus denen sich, wenn sie durch Absaugen von der krystallinischen Masse getrennt wurden, nach mehrwöchentlichem Stehen noch mehr von dem festen Körper abschied. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier und 15 bis 20 mal wiederholtes fractionirtes Krystallisiren aus Petroläther wurden schliesslich derbe, rein weisse Krystalle erhalten, die einen Schmelzpunkt von 62.4° zeigten, während der Schmelzpunkt des Monobromanetholdibromids bei 108°, nach neueren Versuchen bei 112.5° liegt. Die Ausbeute betrug durchschnittlich aus 50 g destillirtem Isoanethol nur 30 g reine weisse Krystalle. Die mit diesem Körper vorgenommenen Analysen stimmten für die Formel eines Monobromisoanetholdibromids, $C_6H_3Br(OCH_3).CH_2.CHBr.CH_2Br$ überein. Bei zwei Brombestimmungen wurde gefunden 61.82 und 62.11 pCt. Br, statt 62.02 pCt. Br.

Eine Elementaranalyse ergab:

Ber. Procente: C 31.00, H 2.85.
Gef. » » 30.88, » 2.93.

Ein Versuch, das Isoanetholdibromid, $C_6H_4(OCH_3).CH_2.CHBr.CH_2Br$ zu erhalten führte zu keinem positiven Resultat, da auch bei peinlicher Vermeidung eines Ueberschusses von Brom und sorgfältigster Kühlung die Entwicklung von Bromwasserstoff nicht vermieden und der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand unter keinen Umständen zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Ebenso erfolglos war der Versuch, das Dibromisoanetholdibromid, $C_6H_2Br_2(OCH_3)CH_2 . CHBr . CH_2Br_2$ in reiner Form zu gewinnen. 20 g des Monobromisoanetholdibromids wurden mit 3.4 ccm Brom versetzt und zuletzt am Rückflusskühler erwärmt. Dabei wurde eine klare, rothbraune, syrupartige Masse erhalten, die selbst nach wochenlangem Stehen keine Krystallbildung zeigte.

In der Annahme, dass vielleicht das durch Oxydation mit Chromsäure daraus gebildete Keton leichter in krystallinischer Form erhalten werden könnte, behandelten wir die in Eisessig gelöste Masse mit Chromsäure und verfuhren weiter in der bei der Darstellung des Ketons aus dem Monobromisoanetholdibromid angegebenen Weise. Krystalle konnten auch hier nicht erhalten werden.

Dagegen gelang es uns, das reine Monobromisoanetholdibromid durch geeignete Behandlung mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung in ein von dem aus Monobromanetholdibromid erhaltenen, durchaus verschiedenes krystallisirtes gebromtes Keton zu verwandeln.

Keton aus Monobromisoanetholdibromid.

Zu 40 g Monobromisoanetholbromid, das mit Eisessig angerieben wurde, wird eine Lösung von 21.6 g Chromsäure in Eisessig zugegeben, und nachdem die schon in der Kälte eintretende Reaction etwas nachliess, dieselbe durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollends zu Ende geführt. Dabei war zum Unterschied der bei der Oxydation des Monobromanetholdibromids mit Chromsäure zu beobachtenden reichlichen Bromentwicklung eine solche absolut nicht wahrzunehmen. Nachdem die Oxydation beendet und die Flüssigkeit rein grün geworden war, wurde sie in die 6—8fache Menge Wasser eingegossen und die nach einiger Zeit am Boden sich abscheidende zähe halbflüssige Masse wiederholt mit Wasser ausgewaschen und darauf mit etwas Alkohol übergossen. Nach etwa 24stündigem Stehen war das Product vollständig krystallinisch erstarrt. Es wurde nun des öfteren aus Alkohol umkrystallisirt, bis eine Veränderung im Schmelzpunkt nicht mehr zu constatiren war.

Die zuletzt erhaltenen, in reinen schuppenartigen Blättchen sich abscheidenden, weissen, mit einem Stich ins Gelbliche spielenden Krystalle schmolzen bei 103.5°, während der Schmelzpunkt des Ketons aus Monobromanetholdibromid bei 99° liegt.

Die Zahlenwerthe bei der Analyse

Gef. Proc. Br 59.73, C 30.00, H 2.40.

führten zu der Formel

$$C_{10}H_9Br_3O_2 = C_6H_3Br(OCH_3) . CO . CHBr . CH_2Br$$

welche verlangt:

Proc.: Br 59.79, C 29.97, H 2.45.

In Uebereinstimmung mit der schon beim Verlauf der Oxydation gemachten Erfahrung, dass Brom hierbei nicht in Freiheit gesetzt wird, ergeben auch die analytischen Resultate, dass die Oxydation in der Seitenkette an einer bromfreien Gruppe stattgefunden haben muss.

Dieses Ergebniss ist aber in mehrfacher Beziehung bemerkenswerth und für die Beurtheilung der Constitution dieser Ketone ausschlaggebend.

Erstens zeigen dieselben, dass der Eintritt des Sauerstoffs in das durch Anlagerung von Brom an die ungesättigte Seitenkette entstandene Dibromid vollkommen unabhängig ist von vorhandenen Bromatomen, und dass nicht, wie man etwa aus den beim Anetholdibromid erhaltenen Resultaten vermuthen könnte, an einer bromhaltigen Gruppe — CHBr — die Oxydation leichter von Statten geht, sondern dass für den Angriff des Sauerstoffs und die Umwandlung zu einer Ketogruppe einzig und allein die Nähe des aromatischen Kerns in Frage kommt.

Zweitens geben diese Resultate bestimmtere Anhaltspunkte über die Constitution der bei dieser Oxydation erhaltenen Ketone, als es bei den bisherigen Mittheilungen über die aus den Bromderivaten des Anethols erhaltenen Ketone, wobei die Frage nach der Constitution ob

$C_6H_4(OH_3)CHBr.CO.CH_3$ oder $C_6H_4(OH).CO.CHBr.CH_3$

unentschieden gelassen werden musste, möglich gewesen war.

Wenn aus dem Monobromanetholdibromid von der Zusammensetzung $C_6H_3Br(OCH_3).CHBr.CHBr.CH_3$ bei der Oxydation mit Chromsäure unter Bromentwicklung ein noch 2 Atome Brom enthaltendes Keton, aus dem isomeren Monobromisoanetholdibromid dagegen unter den gleichen Umständen ohne dass eine Bromentwicklung stattfindet ein noch alle 3 Bromatome des Ausgangsmaterials enthaltendes Keton entsteht, so kann doch unmöglich angenommen werden, dass in dem ersteren Falle das mit dem Methyl verbundene — CHBr — es ist, welches sich bei der Oxydation in die Ketogruppe — CO — umwandelt, denn ein ersichtlicher Grund, dass bei dem Bromid des Isoanethols nicht auch das an gleicher Stelle befindliche — CHBr — die gleiche Umwandlung erfährt, ist nicht vorhanden. Wenn dagegen stets die dem aromatischen Kern benachbarte Gruppe, gleichgültig ob sie Brom enthält oder keins, zu der Carbonylgruppe oxydirt wird, so erhalten die bei der Oxydation der Dibromide der beiden isomeren Anethole entstehenden verschiedenen Ketone ihre ungezwungene Deutung. Das aus dem Isoanetholdibromid erhaltene Keton kann, da ja die beiden Bromatome der Seitenkette noch darin vorhanden sind, nur die Constitution $C_6H_3Br(OCH_3)CO.CHBrCH_2Br$ besitzen, und die Analogie des Oxydationsverlaufs

zwingt uns, dies auch beim Oxydationsproduct des Anethlodibromids anzunehmen, und die Constitution des hierbei entstehenden Ketons durch die Formel $C_6H_3Br(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$ und nicht durch $C_6H_3Br(OCH_3).CHBr.CO.CH_3$ auszudrücken.

Von besonderem Interesse war es nun für uns, aus den schon zu Anfang hervorgehobenen Gesichtspunkten die Oxydation des neuen Ketons mit Chamäleonlösung vorzunehmen. Zur Ausführung dieses Versuchs wurden 5 g desselben mit etwas Wasser angerieben und in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit Permanganatlösung gekocht, derart dass die letztere Lösung portionenweise zugegeben und immer bis zur jeweiligen Entfärbung gekocht wurde. Die Einwirkung ging anscheinend viel schwieriger von Statten als es bei dem Keton aus dem Monobromanetholdibromid der Fall war. Als nach etwa 8 Tage lang fortgesetztem Kochen die Umsetzung immer träger erfolgte und schliesslich die Färbung nicht mehr verschwand, waren etwas über 200 ccm einer 5procentigen Lösung von Kaliumpermanganat verbraucht, also etwa die doppelte Menge als nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_9Br_3O_2 + 6\,KMnO_4 = 4\,KBr + 2\,C_6H_3Br(OCH_3).COOK + 6\,MnO_2 + 4\,CO_2 + 3\,H_2O$$

zur vollständigen Oxydation in Bromanissäure, Kohlensäure und Wasser nöthig gewesen wäre. Die von dem Braunstein abfiltrirte Lösung, welche neutrale Reaction zeigte, schied auf Zusatz von Schwefelsäure einen weissen flockigen Niederschlag von Bromanissäure ab. Die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhaltenen feinen Nädelchen schmolzen genau zwischen 213° bis 214°, das Silbersalz gab bei der Analyse (durch Fällen mit Salzsäure bestimmt) 32.04 pCt. Ag statt der berechneten 31.89 pCt. Ag, das Bariumsalz in der Kälte gefällt zeigte in Uebereinstimmung mit den Angaben von Schall und Dralle[1]) den Krystallwassergehalt von $3^1/_2$ Mol. Wasser.

Gewichtsverlust des luftrockenen Salzes bei 110° 9.52 statt 9.28, der Bariumgehalt betrug 20.59 statt 20.63 pCt. Ba. In der Siedehitze gefällt schied es sich dagegen wasserfrei ab, wie es schon von Hell und Gärttner constatirt wurde.

Das von der Bromanissäure abgetrennte Filtrat wurde, um etwa gebildete Essigsäure nachzuweisen, bis auf $^1/_3$ des Flüssigkeitsvolumens abdestillirt, das neutral reagirende Destillat, um etwaige Spuren von Essigsäure zu concentriren, mit etwas Sodalösung alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingeengt und alsdann wiederum mit etwas Schwefelsäure destillirt. Auch dieses concentrirte Destillat zeigte neutrale Reaction. Zum Ueberfluss wurde es noch mit frisch gefälltem Silbercarbonat digerirt, die abfiltrirte Lösung bis

[1]) Diese Berichte 17, 2531.

auf etwa 2 ccm auf dem Wasserbade eingedampft, ohne die Abscheidung der charakteristischen Krystalle von Silberacetat wahrzunehmen. Auch beim vollständigen Verdunsten im Vacuumexsiccator hinterblieb nur ein ganz unerheblicher Rückstand von reducirtem Silber, so dass wie bei der Constitution des Ketons zum Voraus zu erwarten war, Essigsäure sich nicht gebildet haben konnte.

Um das Vorhandensein einer etwa gebildeten Ketonsäure nachzuweisen, wurde der Destillationsrückstand von dem von der Bromanissäure herrührenden Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten der Aetherlösung hinterbleibende sehr geringe Rückstand bestand jedoch aus Bromanissäure. Eine Ketonsäure liess sich hierbei nicht nachweisen. Wir betrachten dieses Resultat übrigens noch nicht als entscheidend, da bei der verhältnissmässig kleinen Menge des zur Oxydation verwendeten Ketons (5 g) und bei der Langsamkeit, mit der sich die Oxydation durch die Chamäleonlösung vollzog, die vielleicht primär entstehende Ketonsäure leicht weiter zur Bromanissäure oxydirt werden konnte. Immerhin bleibt es auffallend, dass keine wenn auch noch so kleine Menge Ketonsäure constatirt werden konnte, während bei den früheren Versuchen von Gärttner nicht unerhebliche Mengen davon erhalten werden konnten. Es scheint daher aus unseren Versuchen hervorzugehen, dass auch das aus dem Isoanetholdibromid resultirende Keton nicht als die die Ketonsäure liefernde Muttersubstanz angesehen werden darf, sondern dass hier noch andere Verhältnisse der Isomerie maassgebend sein müssen. Da bei dem Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bei diesen gebromten Ketonen auch räumliche Isomerien eine Rolle spielen werden, so wird es nöthig sein, künftige Untersuchungen auch nach dieser Richtung auszudehnen. Es ist für uns durchaus nicht unwahrscheinlich, dass sowohl bei dem aus Anethol- als auch aus Isoanetholdibromid erhaltenen Keton eine labile Form existirt, welche leichter angreifbar, durch nascirenden Sauerstoff bei der Oxydation eine Ketonsäure liefert.

Wie in dem gebromten Keton aus Anetholdibromid das eine in der Seitenkette enthaltene Bromatom sich leicht durch andere Radicale ersetzen lässt, so können auch in dem Keton aus Isoanetholdibromid die in der Seitenkette noch vorhandenen beiden Bromatome bei der Einwirkung von Zinkstaub, Ammoniak, Acetaten u. dergl. leicht zur Umsetzung gebracht werden. Unsere hierauf sich beziehenden Versuche konnten allerdings nur noch mit sehr geringen Materialmengen ausgeführt werden, und wir betrachten sie deshalb noch nicht als völlig abgeschlossen. Nichtsdestoweniger dürfte eine vorläufige Mittheilung darüber nicht ohne Interesse sein, besonders auch mit Rücksicht darauf, als sich zweifellos zum Theil sehr erhebliche Unter-

schiede zwischen den beiden Ketonen aus dem Monoanetholdibromid und Monobromisoanetholdibromid ergaben.

Wird das Keton aus Monobromisoanetholdibromid mit Zinkstaub und Alkohol einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, so werden die beiden Bromatome der Seitenkette entzogen und es resultirt, nachdem man durch wiederholte Alkoholbehandlung das Bromzink beseitigt, eine weisse krümelige Masse vom Schmp. 82 — 83°, welche bei einer damit ausgeführten Brombestimmung 32.75 pCt. Brom ergab, was mit der Formel eines Monobromketons, $C_6H_3Br(OCH_3)CO.CH_2.CH_3$, welche 32.87 pCt. Brom verlangt, gut übereinstimmt. Da aber dieses Keton identisch sein müsste mit demjenigen, welches Gärttner und Hell bei der Reduction des aus dem Monobromanetholdibromid erhaltenen Keton, $C_6H_3Br(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$, mit Zinkstaub sowie neuerdings Hollenberg durch Behandeln desselben Ausgangsmaterials mit Natriumalkoholat erhalten hatte, so bleibt die Frage zu erwägen, ob nicht bei der Behandlung des noch zwei Bromatome in der Seitenkette enthaltenden Ketons aus dem Monobromisoanetholdibromid mit Zinkstaub nur eine Bromentziehung ohne gleichzeitige Substitution durch Wasserstoffatome stattgefunden habe und ein Keton mit einer ungesättigten Vinylgruppe, $C_6H_3Br(OCH_3).CO.CH=CH_2$, entstanden sei, eine Reaction wie man sie bei Körpern, die die Bromatome an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, z. B. bei Allylalkoholdibromid, Dibrompropionsäure, den Dibromiden der gebromten Anethole und Eugenole u. s. w. häufig beobachtet hat.

Bei der geringen Menge von Ausgangsmaterial, welches uns für diesen Versuch zur Verfügung stand, konnten wir diese Frage bis jetzt noch nicht endgültig entscheiden, wir hoffen aber, dies zu gelegener Zeit noch nachholen zu können.

Einwirkung von Ammoniak auf das Keton, $C_6H_3Br(OCH_3)CO.CHBr.CH_2Br$.

Wird das 3fach gebromte Keton aus Isoanethol einige Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf etwa 110° erhitzt, so erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols und überschüssigen Ammoniaks und Entfernung des gebildeten Bromammoniums durch Auswaschen mit Wasser einen Rückstand, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in eine dunkelbraune harzige Masse und in bräunlich-gelbe Kryställchen zerlegen lässt.

Die letzteren ergaben bei der damit vorgenommenen Stickstoff- und Brombestimmung

Proc. N 7.62, Br 30.14,

Zahlenwerthe, welche am besten mit der Formel: $[C_6H_3Br(OCH_3).CO.CHNH_2.CH_2]_2NH$, welche 7.95 pCt. N und 30.23 pCt. Br erfordert, in Einklang bringen lässt.

Auch hier wäre somit, falls sich diese Resultate bei einer Wiederholung in grösserem Maassstabe bestätigen sollten, ein abweichendes Verhalten gegenüber dem der gebromten Ketone aus Anethol bei der Einwirkung von Ammoniak zu constatiren. Bei der letzteren Reaction findet, wie dies die Versuche von Hell und Gärttner nachgewiesen haben, auch noch eine Wirkung auf den Ketonsauerstoff statt und es bildet sich ein Product, das wir für ein isoindolartiges Condensationsproduct gehalten haben, das aber wohl richtiger, da die Isoindole von Städel nach den Beobachtungen von Wolff [1]) nicht existiren, für ein Pyrazinderivat angesehen werden muss.

Einwirkung von Kaliumacetat.

Auch eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat wirkt, und zwar schon in der Kälte, auf das Keton des Monobromisoanetholdibromids ein. Man befördert die Reaction durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade am Rückflusskühler, filtrirt nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Bromkalium ab, lässt das Filtrat verdunsten und wäscht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus; wobei ein klarer, schwach gelblich gefärbter Syrup hinterblieb, der nach langem Stehen im evacuirten Exsiccator Neigung zum Krystallinischwerden zeigte.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Werthe:

Procente: Br 24.72, C 51.12, H 4.98.

Die Formel $C_6H_3Br(OCH_3)CO.CHOC_2H_3O.CH_2OC_2H_3O$ verlangt:

Procente: Br 22.3, C 46.8, H 4.2.

Diese Resultate stimmen allerdings sehr schlecht mit der zu erwartenden Verbindung überein, was jedoch bei einem Product, das wegen seiner Beschaffenheit keine Sicherheit für seine Reinheit bot, nicht wohl anders zu erwarten war; sie zeigen jedoch, dass auch hier ein Austausch der Bromatome gegen die Essigsäurereste angenommen werden muss.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Monobromisoanetholdibromid.

Die von Wallach und gleichzeitig in dem hiesigen Laboratorium von Hollenberg unternommenen Versuche der Einwirkung von Natriumäthylat auf Anetholdibromid haben gezeigt, dass hierbei ätherartige Derivate der Propenylgruppe entstehen, und es war daher gewiss von Interesse, auch die Einwirkung des Natriumäthylats auf das Monobromisoanetholdibromid kennen zu lernen.

Wir haben daher den uns noch zur Verfügung stehenden Vorrath von dieser Substanz (5 g) mit einer Lösung von etwas mehr als der

[1]) Diese Berichte 20, 427, Anm.

berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol einige Zeit im Wasserbade erwärmt und das nach Entfernung des Bromnatriums und Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende farblose Oel nach dem Trocknen im Vacuum der Destillation unterworfen. Es zeigte sich jedoch, dass nur ganz wenig eines flüchtigen Körpers überging und dass der Rückstand, der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte, im Wesentlichen aus einem bromhaltigen Körper von der Zusammensetzung der Bromanissäure bestand.

Durch diese Versuche mit dem Isoanethol und durch das in mehrfacher Beziehung ganz verschiedene Verhalten der beim Zusammenbringen mit Brom erhaltenen Bromderivate des Isoanethols und Anethols ist der Beweis erbracht, dass die von dem Einen von uns ausgesprochene Ansicht, dass auch auf rein chemischem Wege eine Feststellung der Doppelbindung in der in einer grossen Zahl von aromatischen Körpern enthaltenen ungesättigten C_3H_5-Gruppe möglich ist, wenn auch der Unterschied voraussichtlich nicht, wie wir anfänglich glaubten, in der Bildung oder Nichtbildung einer Ketonsäure besteht.

Im hiesigen Laboratorium werden gegenwärtig Versuche mit einer Reihe anderer, ebenso wie das Isoanethol die Allylgruppe $.CH_2.CH:CH_2$ enthaltenden Verbindungen, wie Eugenol, Safrol etc., angestellt und hoffen wir, dabei zu analogen Resultaten zu gelangen, nachdem die bisher ausgeführten Untersuchungen mit solchen Verbindungen, welche, wie das Anethol die Propenylgruppe $.CH:CH.CH_3$ enthalten, wie Isoeugenol und Isosafrol eine weitgehende Aehnlichkeit im Verhalten der Bromderivate haben nachweisen lassen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

Laboratorium für allgemeine Chemie. Februar 1896.

---

65. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Arginin in den Knollen und Wurzeln einiger Pflanzen.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Das von E. Steiger und mir in diesen Berichten [1]) als ein Bestandtheil der etiolirten Keimpflanzen von Lupinus luteus beschriebene Arginin $= C_6H_{14}N_4O_2$, welches vor Kurzem von S. G. Hedin [2]) auch unter den bei Spaltung von Proteïnsubstanzen durch Salz-

[1]) Diese Berichte 19, 1177; eine ausführlichere Mittheilung findet sich in der Zeitschr. f. physiol. Chemie, 11, 43. Dass das Arginin bei der Spaltung durch Barytwasser Harnstoff liefert, ist später von A. Likiernik und mir (diese Berichte 24, 2701) gezeigt worden.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 20, 186 und 21, 155. Die Ergebnisse, zu denen die von Hedin ausgeführte eingehende Untersuchung der von ihm

säure entstandenen Producten nachgewiesen wurde, findet sich auch in den Knollen und Wurzeln einiger Pflanzen vor. Ich habe es aus den Knollen der Steckrübe oder des Erdkohlrabis (Brassica rapa var. rapifera) und des Topinamburs (Helianthus tuberosus) sowie aus den Wurzeln von Ptelea trifoliata (Familie der Rutaceen) abscheiden können.

Zur Untersuchung der genannten Objecte veranlasste mich der Wunsch, Aufschluss über die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen zu gewinnen. Das genannte Amid lässt sich bekanntlich durch Mercurinitrat aus den Pflanzen-Säften und -Extracten ausfällen. Als ich den zuvor durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten Saft der Steckrüben-Knollen einer fractionirten Ausfällung mittels Mercurinitrats unterwarf und die verschiedenen Fractionen des Niederschlags getrennt verarbeitete, lieferte die letzte Fraction mir eine Substanz, welche das Verhalten des Argininnitrats zeigte. Aehnlich verhielt sich der Saft der anderen oben genannten Objecte.

Zur Reindarstellung des Arginins aus den Steckrüben konnte ich das auch bei den Keimpflanzen von Lupinus luteus angewendete Verfahren (Ausfällung durch Phosphorwolframsäure u. s. w.) mit geringen Veränderungen benutzen. Ausserdem verwerthete ich für die Isolirung der genannten Base ihre Eigenschaft, sowohl durch Mercurinitrat[1]) wie durch Phosphorwolframsäure gefällt zu werden. Der Niederschlag, welchen Phosphorwolframsäure in dem zuvor durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten Pflanzensaft hervorbrachte, wurde mittels kalter Kalkmilch zerlegt, die dabei erhaltene Basenlösung mit Salpetersäure neutralisirt und sodann mit Mercurinitrat versetzt; die bei Zerlegung des Mercurinitrat-Niederschlages durch Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung lieferte beim Verdunsten Argininnitrat. Oder ich versetzte den Pflanzensaft mit Mercurinitrat, zerlegte den Niederschlag mittels Schwefelwasserstoffs und fällte aus der dabei gewonnenen Lösung, welche neben Arginin noch Asparagin, Glutamin und andere Stickstoffverbindungen enthalten konnte, die genannte Base durch Phos-

unter den Zersetzungsproducten der Proteïnstoffe gefundenen Base führten, stehen in vollständiger Uebereinstimmung mit den Resultaten, welche wir bei Untersuchung des aus Pflanzen abgeschiedenen Arginins erhielten, sodass die Identität zweifellos ist.

[1]) Die dazu verwendete Mercurinitrat-Solution wurde in der Weise dargestellt, dass käufliches krystallisirtes Mercurinitrat mit kaltem Wasser übergossen, die dabei entstandene Lösung sodann von dem ungelöst bleibenden basischen Salz abfiltrirt wurde. Diese Lösung bringt in einer wässrigen Auflösung von Argininnitrat, nicht aber in derjenigen von salzsaurem Arginin, eine Fällung hervor, welche in Salpeter- oder Salzsäure löslich ist; sie fällt das Arginin auch aus Pflanzensäften. Wahrscheinlich ist die Ausfällung des Arginins durch das genannte Reagens keine vollständige.

phorwolframsäure aus. In Betreff der Art und Weise, in welcher ich bei den einzelnen Objecten verfuhr, verweise ich auf eine binnen Kurzem an anderem Orte erscheinende ausführlichere Mittheilung.

In allen Fällen wurde die Base zunächst in Form ihres Nitrates gewonnen. Aus der in der Wärme mit Kupferhydroxyd gesättigten wässrigen Lösung dieses Nitrats schieden sich dunkelblaue prismatische Krystalle aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich waren und im Aussehen vollständig dem Argininkupfernitrat $= (C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ glichen. Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Präparate gab Zahlen, welche der Formel jener Kupferverbindung entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt: [1])

Ber. Procente: N 23.77, Cu 10.76, H_2O 9.16.

Präparat aus Brassica rapa:

Gef. Procente: N 23.78, Cu 10.95 u. 10.69, H_2O 9,17 u. 9,55.

Präparat aus Helianthus tuberosus:

Gef. Procente: N 23.78, Cu 11.03, H_2O 9.16.

Präparat aus Ptelea trifoliata:

Gef. Procente: Cu 10.61, H_2O 9.33.

Das Nitrat der Base, welches bei Zerlegung der oben genannten Kupferverbindung durch Schwefelwasserstoff in reinem Zustande erhalten wurde, stimmte im Aussehen in allen Fällen mit Argininnitrat überein. Es löste sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, dagegen nicht in der gesättigten wässrigen Lösung eines aus Keimpflanzen dargestellten Präparats von Argininnitrat. Das aus allen drei Präparaten von mir dargestellte Pikrat der Base[2]) stimmte im Aussehen vollständig mit dem pikrinsauren Arginin überein; es bildete lange, gelbe, seidenglänzende Nadeln, welche meistens zu kugligen Aggregaten vereinigt waren. Die wässrige Lösung des Nitrats gab folgende, mit denen des Argininnitrats übereinstimmende Reactionen:

Mit Phosphorwolframsäure: weissen, voluminösen Niederschlag.
» Phosphormolybdänsäure: gelblichen Niederschlag, löslich im überschüssigen Reagens.
» Mercurinitrat[3]): weissen Niederschlag.
» Kaliumwismuthjodid: rothen Niederschlag.
» Kaliumquecksilberjodid: keine Fällung; setzt man aber der Flüssigkeit Natronlauge hinzu, so entsteht ein weisser Niederschlag.

[1]) Die Stickstoffbestimmungen wurden von meinem Assistenten M. Merlis nach der volumetrischen Methode ausgeführt.

[2]) Zur Darstellung des Pikrats wurde eine Lösung des Carbonats der Base mit Pikrinsäure versetzt; das Pikrat scheidet sich dann nach einigen Stunden aus.

[3]) Zur Verwendung kam eine in oben beschriebener Weise dargestellte Mercurinitratlösung.

Diese Versuchsergebnisse beweisen, dass die aus den oben genannten Objecten abgeschiedene Base Arginin ist.

Das Arginin fand sich in diesen Objecten nur in geringer Menge vor; so erhielt ich z. B. bei Verarbeitung von 4 Kilo Steckrüben — einer Quantität, welche ca. 500 g Trockensubstanz enthalten haben kann — nur 1.5 g Argininkupfernitrat = 0.9 g Arginin.

Höchst wahrscheinlich enthalten auch die Wurzeln der Cichorie (Cichorium Intybus) Arginin. Als ich den aus den zerriebenen Wurzeln durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser gewonnenen Saft in der oben beschriebenen Weise verarbeitete, erhielt ich ein im Aussehen und in den Reactionen mit Argininnitrat völlig übereinstimmendes Product; aus der mit Kupferhydroxyd gesättigten wässrigen Lösung dieses Productes schieden sich dunkelblaue Krystalle aus, welche völlig dem Argininkupfernitrat glichen. Da ich dieses Product jedoch bis jetzt nur in geringer Quantität gewonnen habe und es daher nicht durch Umkrystallisiren in ganz reinen Zustand überführen konnte, so habe ich zur Identificirung der aus diesem Material erhaltenen Base mit Arginin analytische Bestimmungen bis jetzt nicht ausführen können.

Dass in den Keimpflanzen von Lupinus luteus das Arginin auf Kosten von Proteïnstoffen sich bildet, ist von mir[1]) nachgewiesen worden. Ob es in den Wurzeln und Knollen der oben genannten Pflanzen der gleichen Quelle entstammt, ist eine Frage, die zur Zeit nicht zu beantworten ist.

Es sei hier noch erwähnt, dass das Arginin in Versuchen, welche Hr. Prof. Schmiedeberg in Strassburg auf meine Bitte auszuführen die Güte hatte, im Thierkörper keine physiologische Wirksamkeit zeigte. Für diese Versuche wurde ein aus den Keimpflanzen von Lupinus luteus dargestelltes und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigtes Präparat von salzsaurem Arginin verwendet.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

[1]) Diese Berichte 24, 1098.

66. E. A. Sommer: Ueber α- und β-Styrolnitrosit.

[Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Eingeg. am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Styrol verschiedene Körper gebildet werden können. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Styrol bilden sich als Hauptproducte das schon beschriebene[1]) α-Styrolnitrosit und ein braunes Oel.

Ich habe es für meine Aufgabe gehalten, die Constitution des α-Nitrosits und des aus ihm leicht darstellbaren β-Nitrosits etwas weiter aufzuklären, weil diese Aufgabe bei dem Styrol leichter zu lösen schien als bei den Nitrositen, die Wallach aus den Terpenen und Angeli und seine Mitarbeiter aus ebenfalls weit complicirteren Substanzen wie Safrol, Isosafrol, Anethol u. dergl. gewonnen haben, und weil die Constitution der Nitrosite überhaupt noch nicht genügend festzustehen scheint.

Ich habe zunächst versucht, die Molekulargrössen zu bestimmen. Beim α-Nitrosit stellte sich die Bestimmung als unmöglich heraus, da die Verbindung in fast allen Lösungsmitteln unlöslich oder doch wenigstens nicht ohne Zersetzung oder Umwandlung löslich ist.

Für das β-Nitrosit ergab sich das Molekulargewicht zu 185.2 statt des berechneten von 180.

Es ist daher diesem Körper die einfache Formel $C_8H_8N_2O_3$ zuzuschreiben, für die Angeli früher[2]) die folgende Constitution annahm:

$$C_6H_5 . \overset{\cdot}{C}H . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$\dot{N}O_2 \quad \ddot{N}OH$$

während er jetzt[3]) der Formel

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . \overset{\cdot}{C}H_2$$
$$HO\ddot{N} \quad \dot{N}O_2$$

den Vorzug giebt.

Dagegen dürfte dem α-Nitrosit das doppelte Molekulargewicht zukommen, wie ja auch dieser Körper unter lebhafter Zersetzung, das β-Nitrosit dagegen unzersetzt schmilzt.

Ich habe früher angegeben, dass das α-Nitrosit durch Kochen mit Wasser in β-Nitrosit übergeführt werden kann; die Reaction verläuft jedoch nichts weniger als glatt: nur etwa die Hälfte der Substanz erleidet diese Umwandlung. Mit dem Wasserdampf geht zunächst Phenylnitroäthylen über, dann Benzonitril.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1328. [2]) Gazz. chim. 23, 2, 124—135.
[3]) Gazz. chim. 25, 2, 188—213.

Phenylnitroäthylen (Nitrostyrol) wird übrigens schon von Wallach[1]) als Zersetzungsproduct der Zimmtsäureadditionsverbindung $C_6H_5 . C_2H_2(N_2O_4) . COOH$ angeführt.

Wie schon angegeben, ist α-Nitrosit nicht ohne Zersetzung schmelzbar; unter starker Gasentwicklung bildet sich Phenylnitroäthylen und Benzonitril. Da die Zersetzung nur unter geringer Verharzung vor sich geht, so war zu hoffen, dass die Untersuchung der sich bildenden Gase weitere Aufklärung geben könne. Diese erwiesen sich als Stickoxyd und Kohlensäure. Auf Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd wurde vergebens geprüft.

Schliesslich war noch festzustellen, ob sich basische Körper und Wasser bildeten. Wasser wurde in grösserer Menge nachgewiesen; organische Basen waren nicht, Ammoniak in ganz geringen Spuren vorhanden.

Die Zersetzungsproducte des α-Nitrosits sind demnach: Phenylnitroäthylen, Benzonitril, Stickoxyd, Kohlensäure und Wasser.

Das Wasser ist wahrscheinlich nur secundäres Product; es stammt aus dem bei der Reaction frei werdenden Wasserstoff, der in dem theilweise verharzenden Nitrosit genügend Sauerstoff zur Verbrennung vorfindet.

Wird anderseits das β-Nitrosit mit Wasserdampf behandelt, so findet keinerlei Zersetzung statt. Phenylnitroäthylen oder ein anderes charakteristisches Product sind nicht nachweisbar. Das β-Nitrosit scheidet sich aus der wässrigen Lösung fast quantitativ wieder ab. Harzige Rückstände ergeben sich nicht.

Bei der trocknen Zersetzung konnte als einziges organisches Zersetzungsproduct nur Benzonitril nachgewiesen werden. Die auftretenden Gase erwiesen sich als Stickoxyd und Kohlensäure; Wasser bildete sich, wie beim α-Nitrosit, in erheblicher Menge. Ammoniak war nur in den minimalsten Spuren nachweisbar.

Die Zersetzungsproducte des β-Nitrosits sind demnach: Benzonitril, Kohlensäure, Stickoxyd und Wasserstoff.

Endlich wurde noch die Zersetzung der beiden Nitrosite mit Wasser unter Druck ausgeführt. In beiden Fällen war nach fünfstündiger Einwirkung die Zersetzung vollständig. Unmittelbar nach dem Oeffnen des Rohres liess sich Kohlensäure nachweisen. Der Inhalt des Rohres — eine braune ölige Masse und darüber eine gelb gefärbte wässrige Flüssigkeit — hatte den Geruch des Benzonitrils.

Die braune ölige Masse gab sich als Benzonitril zu erkennen, während im wässrigen Filtrat neben gebundener Kohlensäure Benzoësäure und Ammoniak vorhanden war. Auf Stickoxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde vergebens geprüft. Da der Gasrückstand die

[1]) Ann. d. Chem. 241, 311.

Verbrennung weder unterhielt noch selbst brennbar war, war die Anwesenheit von freiem Stickstoff nicht ausgeschlossen.

Phenylnitroäthylen hatte sich weder aus α- noch aus β-Nitrosit gebildet. Die Zersetzung unter Druck scheint also anders zu verlaufen als die trockene und diejenige bei der Wasserdampfdestillation. Wahrscheinlich bildet sich zunächst nur Benzonitril, Kohlensäure und Hydroxylamin nach der folgenden Gleichung:

$$3\,C_8H_8N_2O_3 = 3\,C_6H_5.CN + 3\,CO_2 + 3\,NH_2.OH.$$

Diese Producte wirken dann weiter auf einander ein:

$$3\,NH_2OH = NH_3 + 3\,H_2O + 2\,N,$$
$$C_6H_5.CN + 2\,H_2O = C_6H_5.COOH + NH_3,$$
$$C_6H_5.COOH + NH_3 = C_6H_5.COO.NH_4,$$
$$NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4.H.CO_3,$$

sodass das Endresultat — übereinstimmend mit dem Befunde — das folgende wäre:

$$3\,C_8H_8N_2O_3 = C_6H_5.COO.NH_4 + 2\,C_6H_5.CN + 2\,N + 2\,CO_2 + NH_4.H.CO_3.$$

Aus den oben dargelegten Untersuchungen scheint mir hervorzugehen, dass dem β-Nitrosit die einfache Formel $C_8H_8N_2O_3$, dem α-Nitrosit dagegen ein höheres, wahrscheinlich das doppelte Molekulargewicht zukomme.

Hierzu führen auch die folgenden Erwägungen.

Das Styrol hat die Formel: $C_6H_5.CH:CH_2$.

Es wird zur Darstellung des Nitrosits in Aether gelöst und in der Kälte mit salpetriger Säure behandelt. Diese wirkt, wie bekannt, gleich einem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd. Es ist also bei dem erwähnten Vorgange die Bildung zweier Körper möglich:

I $C_6H_5.\underset{NO}{\overset{|}{C}}H.\underset{NO_2}{\overset{|}{C}}H_2$ II $C_6H_5.\underset{NO_2}{\overset{|}{C}}H.\underset{NO}{\overset{|}{C}}H_2$

Wallach nimmt für die Nitrosite, ebenso wie für die Nitrosate, eine ähnliche Constitution an [1]).

Da die Reaction bei niedriger Temperatur vor sich geht, so ist sehr wohl eine Zusammenlagerung dieser beiden Producte denkbar; es würden dann 3 Modificationen denkbar sein:

1) $\begin{matrix} \text{I} \\ \\ \text{II} \end{matrix}$ = $\begin{matrix} C_6H_5\text{——}\overset{|}{C}H & \overset{|}{C}H_2 \\ \overset{|}{N}.O & O{:}\overset{|}{N}.O \\ O{:}\overset{|}{N}.O & \overset{|}{N}.O \\ C_6H_5\text{——}\underset{|}{C}H & \text{——}\underset{|}{C}H_2 \end{matrix}$

welcher Körper wahrscheinlich das α-Nitrosit ist.

[1]) Ann. d. Chem. **241**, 288.

2) $\overset{\text{I}}{=}$ $C_6H_5-CH(N.O)-CH_2(O{:}N.O)$ / $C_6H_5-CH(N.O)-CH_2(O{:}N.O)$

3) $\overset{\text{II}}{=}$ $C_6H_5-CH(O{:}N.O)-CH_2(N.O)$ / $C_6H_5-CH(O{:}N.O)-CH_2(N.O)$

Die letzten beiden Körper sind im Aether gelöst.

Die Formel 1) steht mit der trocknen Zersetzung des α-Nitrosits im Einklange. Zunächst wird das Doppelmolekül gespalten:

a) $C_6H_5-CH(N.O)-CH_2(O{:}N.O)$

b) $C_6H_5-CH(O{:}N.O)-CH_2(N.O)$

dann wird a) in Phenylnitroäthylen, Stickoxyd und Wasserstoff zerfallen, während b) zunächst in β-Nitrosit übergeht:

$$C_6H_5.\overset{\cdot}{C}H.\overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$NO_2\ N.OH$$

das dann Benzonitril, Kohlensäure, Stickoxyd und Wasserstoff liefert.

Warum der abgespaltene Wasserstoff als solcher nicht gefunden wird, ist bereits erklärt.

Der nämliche Zersetzungsvorgang spielt sich bei der Einwirkung von Wasserdamf auf das α-Nitrosit ab; die gleichzeitige Bildung von β-Nitrosit lässt sich leicht erklären. Nach der Spaltung des Doppelmoleküls lagert sich Wasser an:

bei a) $C_6H_5-CH(N.O)-CH_2(O{:}N.O)$ / $O.H \quad H$

bei b) $C_6H_5-CH(O{:}N.O)-CH_2(N.O)$ / $H \quad O.H$

wobei sich in beiden Fällen unter erneuter Abspaltung von Wasser β-Nitrosit ergiebt.

Da das β-Nitrosit bei der trocknen Zersetzung nur Benzonitril giebt, so ist von den oben angeführten Formeln die erste entschieden vorzuziehen. Aus dem zweiten Körper würde Phenylnitroäthylen zu erwarten sein.

Bei der Zersetzung der Nitrosite mit Wasser unter Druck findet beim α-Nitrosit wohl zunächst wieder der Zerfall des Doppelmoleküls und vorübergehend die Bildung von β-Nitrosit statt.

Schliesslich wären noch die beiden in Aether löslichen Verbindungen zu betrachten, von denen 2) bei der Zersetzung Phenylnitroäthylen, Stickoxyd und Wasserstoff liefern muss, wie auch festgestellt

wurde; während 3) zunächst β-Nitrosit geben müsste, das aber nicht beobachtet worden ist, wohl deshalb, weil es sofort zerfällt; seine Zersetzungsproducte konnten nachgewiesen werden.

Ueber die Eigenschaften des β-Nitrosits ist nachzutragen, dass es in Alkali löslich ist, und dass es mit Silbernitrat in neutraler Lösung ein Silbersalz giebt.

Angeli[1]) führt an, dass die β-Nitrosite sich durch Kochen mit Mineralsäuren in keton- oder aldehydartige Körper überführen lassen.

Das β-Styrolnitrosit löst sich in siedender concentrirter Salzsäure, aus der sich beim Erkalten schöne, weisse, glänzende Nadeln wieder abscheiden.

Die einzige, bisher mögliche Analyse ergab die Formel $C_8H_7NO_3$, für welche Angeli zwei Constitutionen angiebt, von denen ich die folgende für wahrscheinlicher halte:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH . COH \\ \quad\quad\quad\

67. Otto Fischer und Eduard Hepp: Nachträge zur Kenntniss der Induline und Safranine.

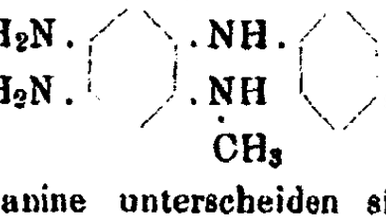
(Eingegangen am 10. Februar.)

Nachdem wir früher festgestellt hatten, dass Mauveïne, Indazine, Rosinduline, Naphtylroth und -blau sowie die Magdalarothfarbstoffe alle derselben Klasse von Parachinonfarbstoffen angehören, sind wir kürzlich bezüglich der Safranine[1]) zu derselben Ansicht gelangt. Alle diese Farbstoffe reagiren mehr oder weniger leicht mit Basen, wie Anilin, Toluidin, *p*-Phenylendiamin, indem, genau wie bei den einfachen *p*-Chinonen, Reste dieser Basen als Anilido-, Toluido-, $NH.C_6H_4NH_2$-Gruppen eintreten. Die auf diese Weise entstehenden Körper sind Induline.

Die einfachste Formel der Induline wäre



wobei R Methyl, Aethyl, Phenyl etc. sein kann. Solche einfachen Körper sind allerdings bisher nicht dargestellt worden, jedoch lassen sich Bildungsweisen derselben voraussehen. Ein Indulin dieser Reihe könnte z. B. vielleicht durch Oxydation eines monomethylirten Tri-



amidodiphenylamins, , erhalten werden.

Induline und Safranine unterscheiden sich in charakteristischer Weise durch ihr Verhalten gegen conc. Schwefelsäure. So viel bisher bekannt, lösen sich die einfacheren Safranine, wie Aposafranin, Phenosafranin, Mauveïne, Indazine und Rosinduline alle grün in conc. Schwefelsäure, die Anilidoderivate derselben aber violet bis blau[2]).

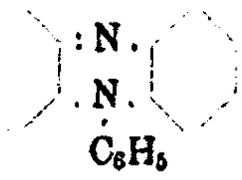
Nachdem nun Induline und Safranine sich als Parachinonderivate erwiesen haben, hat es keinen Sinn mehr, für die Salze der Safranine die alte Ammoniumformel beizubehalten. Die Ansicht Kehrmann's[3]), wonach die Salze der Indulinbasen und Indone (Rosindulin

[1]) Diese Berichte 28, 2283.

[2]) Es ist demnach wahrscheinlich, dass die früher bei der Indazin- und Phenylmauveïndarstellung erhaltenen Nebenproducte (Ann. d. Chem. 286, 205) wahre Induline sind, da sie sich blau in conc. Schwefelsäure auflösen. Die Analysenresultate stimmen auch ausgezeichnet für die höher molekularen Formeln.

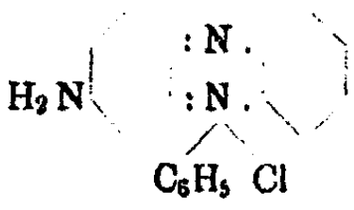
[3]) Diese Berichte 28, 1710.

etc.) sich von der orthochinoïden Azonium-Form ableiten sollen, während die sauerstofffreien Indulinbasen und die Indone nichts anderes seien als parachinoïde Anhydride von Amino- resp. von Oxyazonium-Basen, ist unhaltbar. Vielmehr ist anzunehmen, dass die starke Basicität mancher dieser Farbbasen, wie des Aposafranins und Rosindulins, nicht dem Phenazinstickstoff, sondern der Imidgruppe zuzuschreiben ist. Es ist sonst nicht einzusehen, warum das von G. F. Jaubert

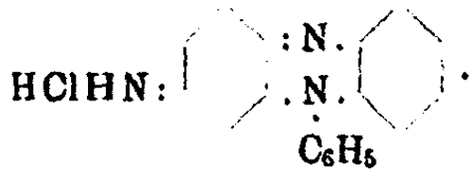


entdeckte Aposafranon, O : , sowie das Rosindon und

die Oxyindone so wenig basisch sind. Aposafranon und Rosindon lassen sich aus ihren mineralsauren Salzen mit essigsaurem Natron ausfällen; sie geben also keine Acetate, obschon sie doch dieselbe Azingruppe :N.C_6H_5 enthalten, welche der Träger der starken Basicität sein soll. Wenn die Azoniumformel für die Salze beibehalten werden soll, so müssten ferner die Salze des Aposafranins und des Rosindulins eine freie Amidogruppe enthalten, z. B. müsste salzs. Aposafranin durch die Formel



ausgedrückt werden. Diese freie Amidogruppe ist aber darin in keiner Weise zu erkennen. Salzsaures Aposafranin reagirt selbst bei tagelangem Stehen nicht mit salpetriger Säure. Wir haben zahlreiche Versuche hierüber angestellt, aber niemals unter normalen Verhältnissen eine Diazoverbindung erhalten können[1]). Ebenso wenig liess sich die freie Amidogruppe durch Aldehyde oder Ketone nachweisen. Somit hat das salzsaure Aposafranin wohl die Formel

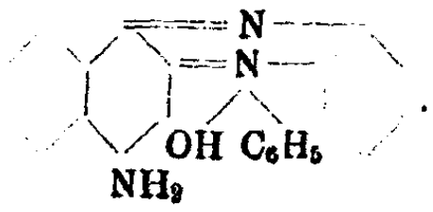


Bekanntlich vertritt diese Ansicht auch G. F. Jaubert[2]).

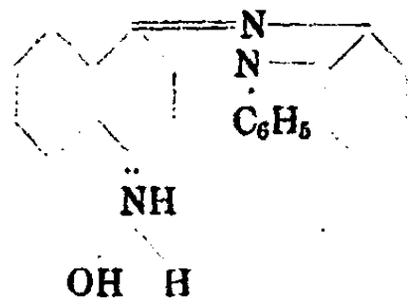
[1]) Nach Nietzki (diese Berichte 16, 464; siehe auch die 2. Auflage seiner Chemie der organischen Farbstoffe S. 208) soll Phenosafranin in conc. Schwefelsäure gelöst mit Nitrit vermuthlich eine Tetrazoverbindung geben. Wir erhielten bei diesem Versuch Nitrokörper. Aber wenn auch wirklich eine Tetrazoverbindung vorliegen sollte, so ist daran zu erinnern, dass Nitrosophenol und Nitrosoanilin unter gewissen Umständen auch diazotirt werden.

[2]) Diese Berichte 28, 270, 508 und 528.

Zu Gunsten seiner Hypothese führt Kehrmann die Hydrate an, welche Rosindulin, Rosindon geben. Er ertheilt z. B. dem Hydrat der Rosindulinbase die Azoniumform



Hierüber ist zu bemerken, dass es eine sehr häufig vorkommende Eigenschaft von Basen ist, sich mit Hydratwasser abzuscheiden. Wir erinnern an die Hydrate der fetten Diamine, des Hydrazins etc. Auch bei den starken Basen der Triphenylmethangruppe kann man ähnliche Hydrate nachweisen. Wenn man z. B. eine kalte wässrige Fuchsinlösung mit Ammoniak versetzt und Erwärmung vermeidet, so fällt ein rothgefärbtes Hydrat der Rosanilinbase aus, welches sich dem Hydrat der Rosindulinbase durchaus analog verhält [1]). Wie letztere Base ihr Hydratwasser schon bei 40—50° nach und nach verliert, wie sie ferner aus der wässrigen Lösung durch Aether und Benzol wasserfrei extrahirt wird, so geht auch das Hydrat der Rosanilinbase sehr leicht in die wasserfreie Form über. Der gefärbte Niederschlag geht schon im Vacuum unter Wasserverlust in die farblose Rosanilinbase über, ebenso beim gelinden Erwärmen und auch durch Extrahiren mit Benzol. Wir haben uns überzeugt, dass dies Hydrat der Rosanilinbase chlorfrei ist und dass, wenn man dasselbe an kalter Luft trocknet, der Wasserverlust beim Erhitzen ziemlich genau einem Molekül Wasser entspricht. Für dergleichen Hydrate nun immer Formeln zu construiren, dürfte verfrüht sein; will man aber das Molekül Wasser der Formel der Rosindulinbase einreihen, so hindert nichts, dasselbe dem Imidostickstoff zuzuaddiren, also



zu schreiben.

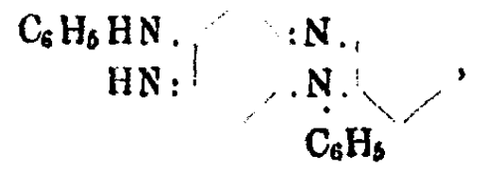
Experimenteller Theil.

Anilidoaposafranin. Vor 3 Jahren fanden wir die merkwürdige Umwandlung von Aposafraninsalzen beim Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade. Wir beobachteten dabei [2]) die Entstehung zweier

[1]) Siehe auch Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, 2. Aufl., S. 110; Georgievics, Mitth. d. k. k. Gew.-Mus. 1894, S. 220 und Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften in Wien Bd. 104, S. 808.

[2]) Diese Berichte 26, 1655; Ann. d. Chem. 286, 189.

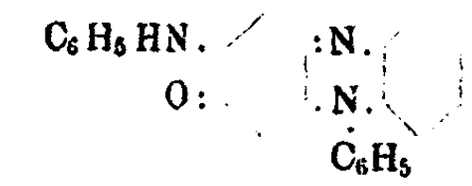
Basen, denen wir die Formeln $C_{18}H_{13}N_3$ und $C_{24}H_{17}N_3$ zuertheilten. Es hat sich nun herausgestellt, dass das Molekül derselben (wir haben sie als Benzolindulin und Phenylindulin bezeichnet) um $^1/_4$ grösser sein muss [1]). Die erstere Verbindung wurde als Anilidoaposafranin, $C_{24}H_{18}N_4$



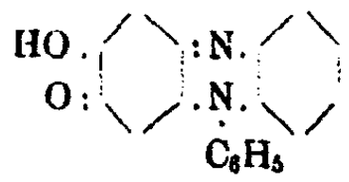
die zweite als Phenylanilidoaposafranin, $C_{30}H_{24}N_4$



erkannt. Es wurde dies dadurch bewiesen, dass die erstere Verbindung beim Spalten mit Säuren zunächst Anilidoaposafranon



unter Abspaltung von Ammoniak, dann bei weiterer Einwirkung Oxyaposafranon



unter Abspaltung von Anilin liefert.

Das Anilidoaposafranin lässt sich am besten in alkoholischer Lösung darstellen, wenn 1 Theil salzsaures Aposafranin, 1 Theil Anilin und $1^1/_2$ Theil salzsaures Anilin mit 20 Theilen Alkohol einige Stunden am Rückflusskühler gekocht werden. Nach dem Erkalten ist das salzsaure Anilidoaposafranin in schönen grünschimmernden Blättchen abgeschieden. Das noch einige Male aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirte und bei 140° getrocknete Salz enthielt 8.92 pCt. Cl; ber. für $C_{24}H_{18}N_4HCl$ 8.93.

Früher war das Salz aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und dadurch ein Gemisch des einfach salzsauren mit dem zweifach sauren Salze gewonnen worden, wodurch der damals gefundene hohe Chlorgehalt sich erklärt.

Das seiner Zeit beschriebene Nitrat [2]) wurde nun vollständig analysirt.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2283; Kehrmann, diese Berichte 28, 1709.

[2]) Ann. d. Chem. 286, 190.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}N_4 . HNO_3$.

Procente: C 67.7, H 4.4, N 16.5.

Gef. » » 67.5, » 4.7, » 17.1.

Das Goldsalz (früher beschrieben, aber nicht analysirt) gab nach dem Trocknen bei 110° einen Goldgehalt von 27.8 pCt., während sich 28.0 pCt. berechnen.

Die Analysen des durch Spaltung des Anilidoaposafranins gewonnenen Anilidoaposafranons sind schon mitgetheilt[1]). Das durch weitere Spaltung gewonnene Oxyaposafranon (früher als Benzolindonhydrat bezeichnet) wurde des weiteren charakterisirt durch Darstellung des schön krystallisirenden Methyläthers.

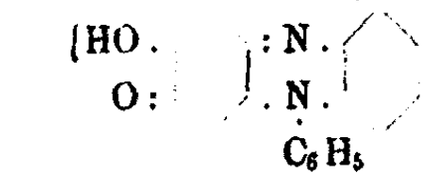
Methoxyaposafranon. Dieser schöne Körper wird gewonnen durch Erhitzen von 1 Mol. Oxyaposafranon, 1 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei 100°. Derselbe ist leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroïn und krystallisirt bei rascher Abscheidung in rothen, sternförmig gruppirten Nadeln, bei langsamer Abscheidung in grossen, schön ausgebildeten, rothen Prismen. Sein Schmelzpunkt wurde bei 246—248° beobachtet. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orangefarbig.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 75.5, H 4.6.

Gef. » » 75.8, » 4.8.

Dadurch ist es nun sichergestellt, dass das sog. Benzolindonhydrat ein Phenolhydroxyl enthält, wie dies auch aus der Synthese von Kehrmann[2]) sich ergiebt. Demselben kommt definitiv die Formel



zu.

Bei der Einwirkung von Anilin auf Aposafranin in alkoholischer Lösung tritt das Phenylanilidoaposafranin (früheres Phenylindulin) nur spurenweise auf, während sich dasselbe reichlicher bildet, wenn man nach unserm ersten Verfahren[3]) arbeitet.

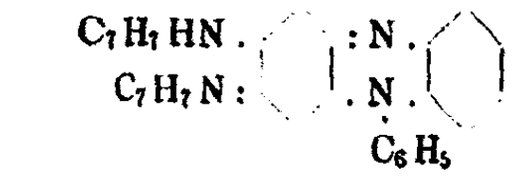
Bei der Einwirkung von *p*-Toluidin auf Aposafranin entstehen ebenfalls, wenn man ohne Alkohol operirt, zwei Basen, die sich in derselben Weise trennen lassen, wie dies früher angegeben. Die eine Base ist *p*-Toluidoaposafranin, welches aus Benzol in grünlich-blau schimmernden Prismen (Schmp. 218°) krystallisirt. Nach Kehrmann[4]) liegt der Schmelzpunkt bei 219—220°.

Das zweite Product ist nach der Analyse durch weiteren Eintritt von Tolyl entstanden, es gleicht durchaus in seinen Eigenschaften

---

[1]) Diese Berichte 28, 2287.
[2]) Diese Berichte 28, 1714.
[3]) Ann. d. Chem. 286, 189.
[4]) Diese Berichte 28, 1717.

dem Phenylanilidoaposafranin und ist daher in folgender Weise constituirt:



Es krystallisirt in grünlich schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkte 238—240°.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_4$.

Procente: C 82.4, H 5.6, N 12.0.

Gef. » » 82.8, » 5.8, » 12.07.

Einwirkung von *p*-Phenylendiamin auf Aposafranin. 10 g Aposafraninchlorid wurden mit 8 g *p*-Phenylendiamin, 4 g salzsaurem *p*-Phenylendiamin und 200 g Alkohol 4 Stunden gekocht. Die schöne fuchsinrothe Farbe der Lösung geht nach und nach in Bräunlichgelb über. Wenn eine Probe der Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt nicht mehr blau und dann grün wird, sondern rothviolet erscheint, ist die Operation beendet. Nach längerem Stehen ist das salzsaure Salz der neuen Verbindung in prächtigen grünlich schimmernden Krystallen abgeschieden. Man wäscht dieselben zur Entfernung des salzsauren *p*-Phenylendiamins mit Wasser aus und krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol um. Das Salz löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser mit bräunlich-rother Farbe.

Die Base krystallisirt aus Benzol in blaugrün schimmernden Prismen, welche bei 227° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothviolet, beim Verdünnen mit Wasser in Roth übergehend.

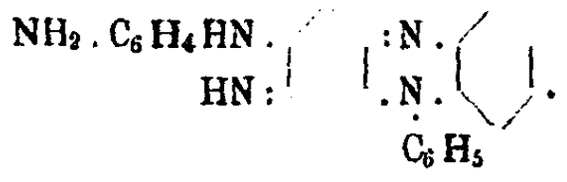
Analyse der Base (bei 110° getrocknet): Ber. für $C_{24}H_{19}N_5$.

Procente: C 76.4, H 5.04, N 18.5.

Gef. » » 76.5, » 5.3, » 18.2.

Das mehrfach aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirte salzsaure Salz gab nach dem Trocknen 8.57 pCt. Cl, während sich für $C_{24}H_{19}N_5 . HCl$ ein Chlorgehalt von 8.58 pCt. berechnet.

Da das Product beim längeren Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bei 170° unter Druck in *p*-Phenylendiamin und Oxyaposafranon zerfällt, so kommt demselben das Schema zu:



Daher auch die grosse Aehnlichkeit desselben mit Anilidoaposafranin.

Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Aposafranin.

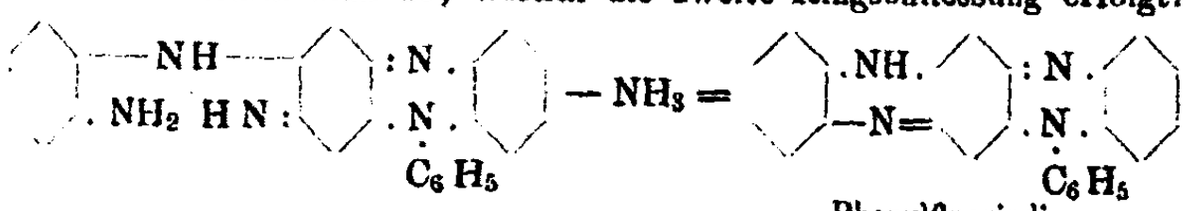
Der Verlauf der Reaction führt hierbei zu einer schönen Synthese eines Fluorindins (Phenylfluorindin). 10 g Aposafraninchlorid, 5 g *o*-Phenylendiamin und 10 g salzsaures *o*-Phenylendiamin werden 5 bis 6 Stunden mit 200 g Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Schon in der Hitze scheidet sich ein reichlicher Niederschlag des Fluorindinsalzes ab. Man wäscht dasselbe mit Wasser, dann mit verdünntem und zuletzt mit absolutem Alkohol aus, wobei in reichlicher Menge schöne grünschimmernde Nädelchen zurückbleiben. Dieselben lösen sich ausserdentlich schwer in Alkohol mit blauer Farbe und prächtiger feuerrother Fluorescenz. Die dem salzsauren Salz entsprechende Base wurde durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali in goldbronceglänzenden Nädelchen erhalten. Sie wurde zur Analyse aus siedendem Benzoësäureäthylester umkrystallisirt. Die Base ist sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, denen sie eine schöne bläulichrothe Farbe ertheilt. In Mineralsäuren löst sie sich blau mit blutrother Fluorescenz. Sie gleicht ausserordentlich dem aus Azophenin gewonnenen Diphenylfluorindin [1]).

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{16}N_4$.

Procente: C 80.0, H 4.44, N 15.56.

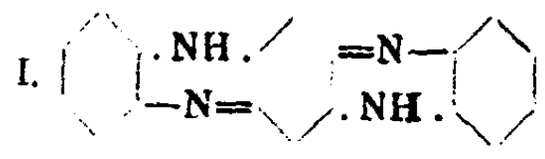
Gef. » » 79.64, » 4.9, » 15.5.

Der Bildungsvorgang dieses Fluorindins ist leicht verständlich. Aposafranin wirkt auf das *o*-Phenylendiamin zunächst in derselben Weise ein wie auf *p*-Phenylendiamin, das entstehende Product spaltet aber sofort Ammoniak ab, worauf die zweite Ringschliessung erfolgt:

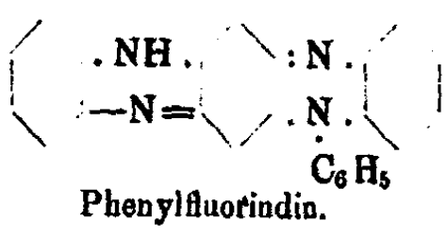


Phenylfluorindin.

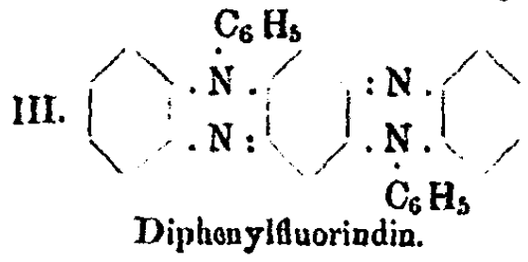
Diese glatt und bei niederer Temperatur verlaufende elegante Fluorindinsynthese bietet eine willkommene Bestätigung unserer Fluorindinformeln. Mat hat jetzt die Reihe:



Fluorindin.



Phenylfluorindin.



Diphenylfluorindin.

[1]) Diese Berichte 23, 2789.

Anilidophenylaposafranin (früher als Phenylindulin bezeichnet). Dasselbe entsteht aus Aposafranin sowie aus Anilidoaposafranin durch Einwirkung von Anilin, ferner aus Azophenin durch Oxydation zweier Wasserstoffatome, endlich durch Entamidiren des sogenannten Amidophenylindulins. Es hat demnach die Zusammensetzung $C_{30}H_{22}N_4$ (statt $C_{24}H_{17}N_3$). Wir haben diese Formel bestätigt gefunden durch Analyse des schön krystallisirenden Nitrats, welches grün schimmernde Prismen bildet.

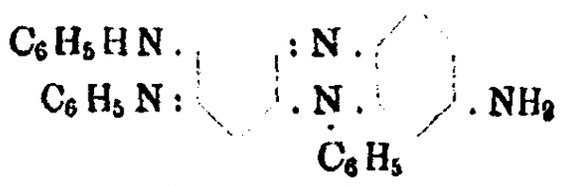
Analyse: Ber. für $C_{30}H_{22}N_4 . HNO_3$.

	Procente:	C 71.8,	H 4.6.
Gef. (nach Trocknen bei 120°)	»	» 71.7,	» 4.8.

Wir haben ferner eine erneuerte Molekulargewichtsbestimmung der Base ausgeführt. Die frühere Bestimmung in Benzol[1]) hatte etwas zu niedrige Werthe gegeben; dagegen gab Naphtalin als Lösungsmittel befriedigende Resultate.

Gef. Mol.-Gew. (16 g Naphtalin mit 0.2432, 0.507 und 0.739 g Substanz).
I 423, II 427, III 428.
Ber. M = 438.

Amidophenylindulin. Wie wir bereits in unserer letzten Mittheilung erwähnten, hat dieses Product die Zusammensetzung $C_{30}H_{23}N_5$, da dasselbe durch Entamidiren Anilidophenylaposafranin giebt. Die Stellung der Amidogruppe ist nunmehr auch bestimmt, so dass diesem wichtigen Indulin der Amidoazobenzolschmelze die Constitution



zuertheilt werden muss. Von den Salzen dieser Base sind bisher Analysen für das salzsaure Salz (Patent der Farbwerke Höchst a. M. No. 50534), sowie für das Nitrat von uns bekannt geworden. Die Analysen führten übereinstimmend zu den Formeln $C_{24}H_{18}N_4 . HCl$ und $C_{24}H_{18}N_4 . HNO_3$. Auch eine neuerdings ausgeführte Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Nitrats gab nach 3tägigem Stehen im Vacuum wiederum dieselben Werthe wie früher. Trotzdem muss der Verbindung die Zusammensetzung $C_{30}H_{23}N_5$ zukommen. Es stellte sich nämlich heraus, dass diese Salze mit Wasser krystallisiren, und zwar enthält das vacuumtrockne salzsaure Salz noch ½ Mol. Wasser, während das Nitrat mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Für letzteres wurden neuerdings folgende Daten gefunden:

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{23}N_5 . HNO_3 + 1\,aq.$

	Procente:	C 67.4,	H 5.0,	N 15.7.
Gef.	»	» 67.54,	» 5.04,	» —
früher	»	» 67.4, 67.6,	» 5.2, 5.4,	» 16.2.

[1]) Ann. d. Chem. 266, 263.

Ferner 0.767 g Substanz verloren bei 140° 0.0275 g H_2O = 3.5 pCt., ber. 3.4 pCt.

0.3 g Substanz bei 140° getrocknet gaben 0.7642 g CO_2 u. 0.1253 g H_2O.

Ber. im entwässerten Salz: Procente: C 69.76, H 4.64.

Gef. » » » » » 69.47, » 4.9.

Das Amidophenylindulin giebt, wie wir früher mitgetheilt haben, bei der Säure- und Alkalispaltung verschiedene Producte.

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bei 170° entsteht Amidooxyaposafranon,



[1])

Das Nitrat dieses Körpers krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dicken, grünglänzenden Prismen. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Nitrit erhält man eine Diazoverbindung, welche beim Aufkochen Oxyaposafranon liefert.

Erst beim Erhitzen auf 230—250° mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck wird die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Das so erhaltene Dioxyaposafranon löst sich mit rothgelber Farbe in verdünnter Natronlauge und wird beim Versetzen der kochenden Lösung mit Essigsäure in braungelben Nädelchen gefällt. Zum Umstallisiren eignet sich ein Gemisch von Alkohol mit wenig Benzol, worin es mit gelbbrauner Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt über 280°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_3$.

Procente: N 9.2.

Gef. » » 9.7.

Bei der alkalischen Spaltung nach dem früher mitgetheilten Verfahren[2]) gewannen wir zwei verschiedene Farbstoffe, und zwar ein Monooxyaposafranon und eine Base, die ein charakteristisches grün schimmerndes salzsaures Salz giebt. Diese Producte bilden sich leider in recht geringer Quantität.

Es hat sich nun neuerdings herausgestellt, dass das erstere Product symmetrisches Oxyaposafranon, also Safranol ist. Durch einen Vergleich mit Safranol, namentlich durch Ueberführung in den charakteristischen bei 266° schmelzenden Safranolmethyläther[3]) wurde die Identität erkannt.

Das andere Product der Reaction dürfte Anilidosafranol sein. Es stimmt für diese Formel sowohl die früher mitgetheilte Analyse des salzsauren Salzes als auch eine neuere Analyse der aus Alkohol

[1]) Diese Berichte 28, 2283. [2]) Ann. d. Chem. 286, 199.

[3]) Ann. d. Chem. 286, 212, ist der Schmp. 240° angegeben; doch erweicht der Körper erst bei dieser Temperatur und schmilzt bei 266°.

in bläulich schimmernden Prismen erhaltenen Base. Dieselbe löst sich in conc. Schwefelsäure schmutzig-grün (wie Anilidoaposafranon), die Farbe bleibt beim Verdünnen zunächst grün und geht dann in Violetroth über. Die Lösung in Alkohol ist gelbroth.

Ber. für $C_{24}H_{17}N_3O_2$.

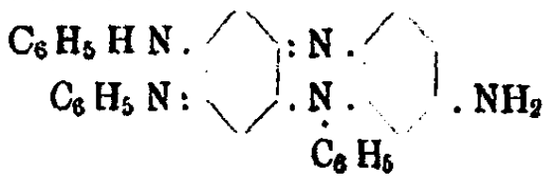
Procente: C 75.9, N 11.08.

Gef. » » 74.6, » 11.1.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar, sodass der Kohlenstoffgehalt zu niedrig ausfiel.

Das salzsaure Salz hatte einen Stickstoffgehalt von 10.29 pCt. ergeben; für die Formel $C_{24}H_{17}N_3O_2 . HCl$ berechnet sich N 10.1 pCt.

Stellung der Amidogruppe im sogen. Amidophenylindulin $C_{30}H_{23}N_5$. Diese wichtige Frage für die Constitution der höheren Induline der Amidoazobenzolschmelze ist nunmehr auch definitiv entschieden worden. Wir erwähnten bereits, dass diesem Farbstoff die Constitution



zukomme, wonach derselbe als Anilidophenylphenosafranin (Anilidomauveïn) zu bezeichnen ist. Er entsteht bekanntlich ausser in der kurz dauernden Amidoazobenzolschmelze auch durch Einwirkung von *p*-Phenylendiamin auf Azophenin [1]). Bei der alkalischen Spaltung bei hoher Temperatur bildet sich, wie oben bemerkt, etwas Safranol. Der Zusammenhang mit Phenosafranin, Mauveïn und Phenylmauveïn wurde aber sicher dadurch bewiesen, dass deren salzsaure Salze durch 9—10stündiges Erhitzen mit Anilin alle in dasselbe Indulin übergeführt wurden, welches auch aus Amidophenylindulin [2]) entsteht und welches überhaupt das Endproduct der Einwirkung von Anilin auf Amidoazobenzol, Phenylamidoazobenzol und Azobenzol ist. Es ist dies dasjenige grünstichig-blaue Indulin, welches beim Auskochen der Indulinschmelze mit Alkohol als messingglänzendes krystallinisches Product zurückbleibt. Die Base desselben ist früher beschrieben, sie schmilzt bei 286—288°. Wir fanden, dass diese Base ein äusserst charakteristisches Acetat giebt, welches aus heissem Eisessig in kupferbronceglänzenden flachen Prismen auskrystallisirt.

Zur Darstellung dieses Indulins verfährt man z. B. folgendermaassen. Salzsaures Phenosafranin wurde mit 6 Th. Anilin und 2 Th. salzs. Anilin 8 Stunden bei 180° im Oelbade digerirt. Man setzt die berechnete Menge Natronlauge zu, destillirt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab und löst den dunklen Rückstand in siedendem Eisessig. Nach dem Erkalten scheidet sich das schöne Ace-

[1]) Ann. d. Chem. 286, 195. [2]) Ann. d. Chem. 266, 259.

tat aus der grünstichig blauen Lösung ab. In derselben Weise wird dasselbe aus Phenylmauveïn und aus Mauveïn gewonnen.

Aus der Amidoazobenzolschmelze lässt sich dasselbe dadurch gewinnen, dass das oben erwähnte, in Alkohol schwer lösliche salzsaure Salz mit Eisessig bei Gegenwart von essigsaurem Silber gekocht wird. Aus dem Acetat lässt sich dann mit alkoholischem Kali leicht die Base darstellen, welche aus siedendem Xylol krystallisirt wird.

Die aus Phenosafranin erhaltene Base gab bei der Analyse folgende Werthe:

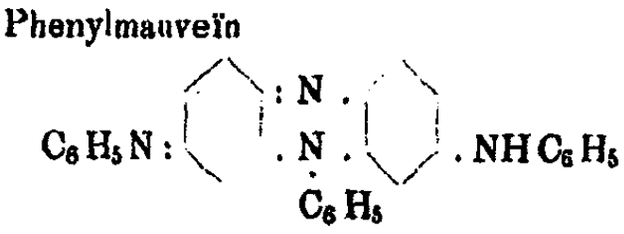
Analyse: Gef. Procente: C 81.1, H 5.5, N 13.4.

Wie wir früher mitgetheilt haben, lässt die Analyse keine Entscheidung zu über die Richtigkeit der Formeln $C_{36}H_{27}N_5$ und $C_{42}H_{32}N_6$, da dieselben fast denselben Procentgehalt ergeben.

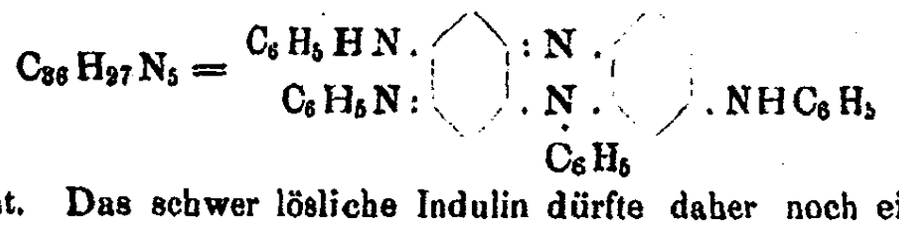
Die aus dem Acetat durch Digeriren der Eisessiglösung mit Chlornatrium, resp. Bromkalium dargestellten salzsauren und bromwasserstoffsauren Salze wurden bei 140° getrocknet und analysirt.

Ber. für	$C_{42}H_{32}N_6 . HCl$	resp. HBr	Proc.:	Cl 5.4,	Br 11.4.
»	» $C_{36}H_{27}N_5 . HCl$	» HBr	»	» 6.27,	» 13.1.
		Gef.	»	» 5.92, 5.96,	» 12.01, 12.3.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass diesem Indulin die Zusammensetzung $C_{42}H_{32}N_6$ zukommt, und zwar deshalb, weil es nicht direct bei der Einwirkung von Anilin auf Amidophenylindulin oder Phenylmauveïn entsteht, sondern immer erst nach vorheriger Bildung eines Zwischenproductes, das durch weiteres Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin in das schwer lösliche Indulin übergeht. Dieses bereits beschriebene Zwischenproduct[1]) vom Schmp. 245° löst sich leicht in Benzol und giebt ein leicht lösliches Acetat. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe. Besonders die Bildung desselben aus Phenylmauveïn



und Anilin spricht dafür, dass diesem Indulin die Formel



zukommt. Das schwer lösliche Indulin dürfte daher noch eine Anilidogruppe mehr enthalten.

Erlangen und Höchst a/M.

[1]) Ann. d. Chem. 266, 260.

68. Wilhelm Koenigs: Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloïden durch Wasserstoff. II.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Vor Kurzem [1]) berichtete ich über die Vertretung des Hydroxyls im Conchinin und im Cinchonin durch Wasserstoff. Dieselbe Reaction habe ich nunmehr auch beim Chinin, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{15}(OH)N$ und beim Cinchonidin, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{15}(OH)N$ ausgeführt, indem ich die genannten Alkaloïde mit Hülfe von Fünffachchlorphosphor in die Chloride $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{15}ClN$ und $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{15}ClN$ verwandelte und diese Chloride mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelte. Dabei entstehen zwei neue krystallisirte Basen, welche ich als Desoxychinin, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{16}N$ und Desoxycinchonidin, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{16}N$ bezeichnen will. Dieselben unterscheiden sich von den zugehörigen, um zwei Wasserstoffatome ärmeren Anhydrobasen Chinen, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{14}N$ und Cinchen, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{14}N$ durch den bedeutend niedriger liegenden Schmelzpunkt, die Leichtlöslichkeit der sauren Tartrate und ihr Verhalten gegen kochende concentrirte Bromwasserstoffsäure, wodurch die Desoxybasen nicht in Apochinen resp. Apocinchen übergeführt werden. Ferner drehen Desoxychinin und Desoxycinchonidin die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links, während Chinen und Cinchoniden ebenso wie Desoxyconchinin und Desoxycinchonin rechtsdrehend sind. Die gleichzeitige Entstehung von Anhydrobase, wie sie bei der Reduction des Cinchoninchlorids beobachtet wurde, liess sich bei der analogen Behandlung von Chinin- und Cinchonidinchlorid nicht constatiren. Die isomeren Desoxybasen aus Chinin und Conchinin sowie aus Cinchonin und Cinchonidin sind nach Richtung der Drehung, nach Schmelzpunkt und Löslichkeit der Salze bestimmt von einander verschieden.

Das Desoxychinin, $C_{20}H_{24}N_2O + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus Aether oder aus stark verdünntem Weingeist in farblosen feinen Nädelchen, die gegen 52° schmelzen und im Exsiccator über Schwefelsäure zerfliessen. Die lufttrockne Substanz erlitt bei 100° einen Gewichtsverlust von 12.41 pCt. (ber. für $C_{20}H_{24}N_2O + 2\frac{1}{2}H_2O$ 12.74 pCt. Wasser). Zur Verbrennung wurde der Körper bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O$.

Procente: C 77.92, H 7.79.

Gef. » » 78.01, » 8.18.

Die Base wird von Wasser kaum, von den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht, etwas schwerer von Ligroïn aufge-

[1]) Diese Berichte 28, 3143.

nommen. Sie giebt ebenso wie das isomere Desoxyconchinin die bekannte Chininreaction mit Chlorwasser und Ammoniak. Verdünnte Lösungen fluoresciren ähnlich wie Chininlösungen. Das einfach schwefelsaure Desoxychinin ist bedeutend leichter löslich als das entsprechende Chininsalz. Die Salze der neuen Base bleiben gern ölig und scheinen nicht leicht zu krystallisiren. Bisher wurden das einfach jodwasserstoffsaure Salz und die Platindoppelverbindung krystallisirt erhalten. Die letztere krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure und hinterliess, bei 100° getrocknet und dann geglüht, 27.11 pCt. Pt (ber. für $C_{20}H_{24}N_2O, H_2PtCl_6$ 27.10 pCt. Pt). Das Platinsalz war bei 260° noch nicht geschmolzen, hatte sich aber dunkel gefärbt.

Das Desoxycinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2$, krystallisirt schön aus Aether oder aus heissem Ligroïn in farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln vom Schmp. 61°. Es ist krystallwasserfrei. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde verbrannt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2$.

Procente: C 82.01, H 7.91.

Gef. » » 82.17, » 8.11.

Das in Wasser schwer lösliche krystallinische Platinsalz enthält kein Krystallwasser. Nach dem Trocknen bei 100° hinterliess es beim Glühen 28.42 pCt. Pt (ber. für $C_{19}H_{22}N_2, H_2PtCl_6$ 28.28 pCt. Pt). Sehr schön krystallisiren in farblosen Nadeln aus heisser verdünnter Salzsäure die Doppelsalze mit Zink-, Cadmium- und Queckeilberchlorid.

Schliesslich seien noch einige Beobachtungen mitgetheilt, welche sich auf die Drehungsrichtung der Chloride des Chinins, Conchinins, Cinchonins und Cinchonidins, sowie der aus den Chloriden dargestellten Anhydro- und Desoxybasen beziehen.

Während bekanntlich Chinin und Cinchonidin links, Conchinin und Cinchonin rechts drehen, wurde bei sämmtlichen vier Chloriden Rechtsdrehung beobachtet, ebenso bei den entsprechenden Anhydrobasen Chinen, Cinchoniden, Conchinen und Cinchen. Die Desoxybasen drehen dagegen in demselben Sinn wie die zugehörigen Chinaalkaloïde. Linksdrehend sind also die Desoxyderivate des Chinins und Cinchonidins, rechtsdrehend die des Conchinins und Cinchonins. Die Drehungsrichtung sämmtlicher Basen wurde in zehnprocentiger alkoholischer Lösung untersucht. Genauere Messungen über die Grösse der Drehung sollen später an den Derivaten der möglichst reinen Chinaalkaloïde angestellt werden.

Die von Pasteur[1]) zuerst beobachtete, von Hesse[2]) und von v. Miller[3]) und Rohde genauer untersuchte Umlagerung jedes der

---

[1]) Jahresbericht 1853, 473. [2]) Ann. d. Chem. 178, 253.

[3]) Diese Berichte 28, 1056.

beiden Paare isomerer Chinaalkaloïde in ein und dieselbe schwach rechtsdrehende isomere Base: in Chinicin (Chinotoxin) und in Cinchonicin (Cinchotoxin), machen es wahrscheinlich, dass in den vier verschiedenen Chinabasen das Hydroxyl an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist. Die Bildung identischer Anhydro- und verschiedener Desoxyderivate lässt sich am leichtesten erklären, wenn man in Anlehnung an Pasteur's scharfsinnige Interpretation wenigstens zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in der s. g. zweiten Hälfte des Moleküls der Chinaalkaloïde annimmt, und wenn man ferner als eines dieser asymmetrischen Kohlenstoffatome dasjenige betrachtet, welches das Hydroxyl trägt. Dieses Hydroxyl muss dann ein tertiäres sein, weil bei Ersetzung desselben durch Wasserstoff nicht identische, sondern verschiedene Desoxybasen entstehen, während bei Austritt dieses Hydroxyls mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms die Asymmetrie des mit dem Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffs verschwindet und daher identische Anhydrobasen resultiren. Die Isomerie der beiden Paare isomerer Chinaalkaloïde würde also lediglich beruhen auf der verschiedenen räumlichen Lagerung des Hydroxyls und der drei übrigen Atomgruppen, welche mit dem betreffenden asymmetrischen Kohlenstoffatom verbunden sind. Dieselbe Vermuthung ist auch von Skraup und Würstl[1]) bereits geäussert worden.

Die Chinaalkaloïde lagern bekanntlich sehr leicht die Elemente von einem Molekül Halogenwasserstoff an die Doppelbindung der Vinylgruppen der zweiten Hälfte an. Nach einigen vorläufigen Versuchen mit Hydrojod- und Hydrobromcinchonin wird das Halogen durch Eisen und verdünnte Schwefelsäure nur sehr langsam eliminirt, leichter durch Zinn und Salzsäure. Die Untersuchung der Desoxybasen wird fortgesetzt.

Hrn. Karl Bernhart bin ich für seine werthvolle Hülfe zu bestem Dank verpflichtet.

---

[1]) Wiener Monatshefte 10, 229, vergl. auch die Constitutionsformel, welche von Miller und Rohde für das Cinchonin aufgestellt haben l. c. S. 1063.

69. C. Harries und G. Busse: Ueber Reduction einiger ungesättigter aromatischer Ketone und ihre Ueberführung in Cumaranderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von C. Harries.)

Im Heft 2 S. 233 dieses Jahrganges der Berichte haben die Herren von Kostanecki und Bablich eine Arbeit über das Condensationsproduct von Salicylaldehyd mit Acetophenon veröffentlicht und angekündigt, dass sie weitere Condensationsversuche von Ketonen mit Salicylaldehyd in Angriff zu nehmen beabsichtigen.

Den Herren ist offenbar entgangen, dass wir bereits, wie eine kurze Mittheilung von uns besagt[1]), im Anfang des vorigen Jahres das Studium der Condensationsproducte von Ketonen mit Salicylaldehyd und deren Reductionsproducte unternommen haben.

Wir haben inzwischen unsere Untersuchung fortgesetzt und gefunden, dass bei der Reduction mit Natriumamalgam von solchen ungesättigten Verbindungen, welche man aus Salicylaldehyd und aliphatischen Ketonen durch Condensation erhält, die doppelte Bindung derselben durch Addition von Wasserstoff aufgehoben wird, während die Ketongruppe dadurch unverändert bleibt.

$$HO . C_6H_4 . CH : CH . COCH_3 + 2H = HO . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . COCH_3.$$

Letztere wird erst durch ganz energische Reductionsmittel, wie Zinkstaub und starke wässrig-alkoholische Salzsäure, nach mehrtägigem Sieden reducirt, wie schon in der ersten Mittheilung angegeben wurde.

Die Herren W. v. Miller und Rhode[2]) haben übrigens, wie wir noch nachträglich festgestellt haben, bereits bei der Reduction des Metanitrobenzalacetons die gleiche Beobachtung gemacht, auch hier wird nur die doppelte Bindung aufgehoben.

Andere Resultate liefert das aus Salicylaldehyd und Acetophenon entstehende Condensationsproduct. Bei diesem ist die Ketongruppe, wohl in Folge des acidificirenden Einflusses des benachbarten Phenylkerns, ebenso labil wie die doppelte Bindung. Das Product, welches man mit Natriumamalgam erhält, ist durch Addition von 4 Atomen Wasserstoff entstanden.

$$HO . C_6H_4 . CH : CH . CO C_6H_5 + 4H = HO . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . CHOH . C_6H_5.$$

Pinakonähnliche Zwischenproducte sind weder bei den Ketonen der ersten, noch bei denen der letzteren Gattung bemerkt worden, vielmehr verlaufen die Operationen beinahe quantitativ.

[1]) Diese Berichte 28, 501. [2]) Diese Berichte 23, 1886.

Experimenteller Theil.

o-Propylcumarketon, $OHC_6H_4CH:CHCOC_3H_7$.

10 g Salicylaldehyd werden in 28 g 10procentiger Natronlauge gelöst und darauf abwechselnd mit im Ganzen 10 g Methylpropylketon und 50 ccm derselben Natronlauge versetzt; man füllt mit Wasser bis 400 ccm auf und lässt das Ganze 8 Tage stehen. Dann säuert man mit Salzsäure an und krystallisirt den Niederschlag zuerst aus heissem Benzol und nachher mehrmals aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute betrug 32 g Rohproduct aus 40 g Salicylaldehyd.

Der Körper ist löslich in organischen Lösungsmitteln ausser Ligroïn, etwas löslich in warmem Wasser. 1 ccm siedender Alkohol löst 1 g Substanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$.

Procente: C 75.79, H 7.37.

Gef. » » 75.72, 75.32, » 7.53, 7.29.

Phenylhydrazon, $OHC_6H_4CH:CH.\underset{C_3H_7}{C}:N.NHC_6H_5$.

2 g *o*-Propylcumarketon werden in 6 ccm 96procentigem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge 1.2 g Phenylhydrazin, gelöst in 6 ccm 50procentiger Essigsäure, versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich das Reactionsproduct beim Abkühlen in kleinen gelben Prismen ab, welche mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 119° besitzen. Ausbeute 1.9 g.

1 ccm Alkohol löst in der Siedehitze 1 g Substanz, auch die andern Lösungsmittel, ausser Ligroïn und Wasser, nehmen dieselbe leicht auf.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O$.

Procente: C 77.14, H 7.14, N 10.00.

Gef. » » 77.30, » 7.31, » 9.87.

Propyldihydro-*o*-cumarketon, $C_6H_4CH_2.CH_2COC_3H_7$.

20 g Propyl-*o*-cumarketon werden in einer Stöpselflasche in Wasser suspendirt und unter kräftigem Schütteln langsam 250 g 3proc. Natriumamalgam eingetragen. Die Reduction verläuft genau wie beim Methyl-*o*-cumarketon[1]), der reducirte Körper fällt hingegen beim Ansäuern der alkalischen Lösung gleich als weisse Krystallmasse beinahe quantitativ aus. Der Schmelzpunkt liegt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 74—75°.

Die Substanz löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ausser Ligroïn, schwer in heissem Wasser. 1 ccm Alkohol löst in der Siedehitze 1 g Substanz.

---

[1]) C. Harries, diese Berichte 24, 3183.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$.
Procente: C 75.00, H 8.33.
Gef. » » 74.73, » 8.43.

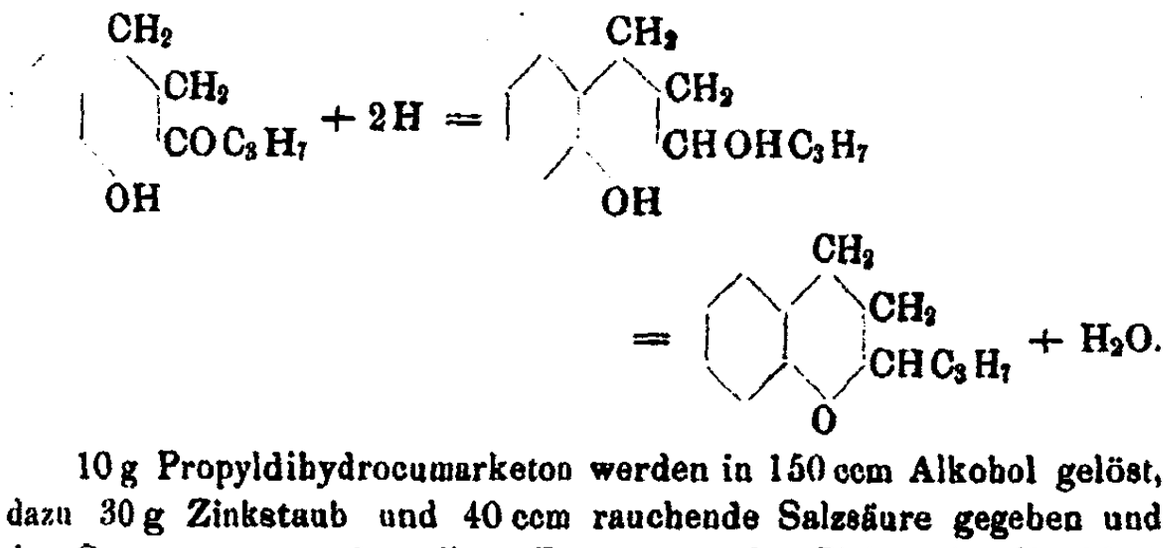
Phenylhydrazon, $OHC_6H_4CH_2.CH_2.\underset{\underset{C_3H_7}{|}}{C}:N.NHC_6H_5$.

2 g Propyldihydrocumarketon werden in 6 ccm Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge 1.15 g Phenylhydrazin, gelöst in 6 ccm 50proc. Essigsäure, versetzt. Die Lösung trübt sich sofort und alsbald scheidet sich die neue Verbindung als dicker Krystallbrei ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus 96procent. Alkohol bildet er rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 149—150°. Die Ausbeute beträgt über 80 pCt. der Theorie, es wurden 2.4 g statt 2.7 g erhalten.

7.8 Theile heisser Alkohol lösen 1 g Substanz; unlöslich ist sie nur in Ligroïn und Wasser.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{18}H_{22}N_2O$.
Procente: C 76.60, H 7.80, N 9.93.
Gef. » » 76.59, » 7.95, » 9.93.

Die Ketongruppe des *o*-Propyldihydrocumarketons ist wie diejenige des *o*-Methyldihydrocumarketons gegen alkalische Reductionsmittel wie Natriumamalgam beständig. Durch Zink und alkoholische Salzsäure wird aber nicht der zugehörige secundäre Alkohol, sondern gleich dessen Anhydrid erzeugt.



10 g Propyldihydrocumarketon werden in 150 ccm Alkohol gelöst, dazu 30 g Zinkstaub und 40 ccm rauchende Salzsäure gegeben und das Ganze unter mehrmaliger Erneuerung des Zinkstaubs (je 10 g) und der Salzsäure (je 15 g) 24 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Hierauf wird alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Oel durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die mit Wasserdampf übergetriebene Flüssigkeit wird ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt. Ausbeute 6 g. Siedepunkt 254—257° bei 760 mm Druck. Der Körper ist wie das Methyldihydrocumaran ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Liquidum von 0.9946 spec. Gewicht. Der Geruch ist angenehm cumarinartig. Die Substanz wird von allen

Lösungsmitteln leicht, auch von heissem Wasser, nicht von Alkalien aufgenommen und liefert mit concentrirter Schwefelsäure eine schön rothe Färbung.

Analyse des zweimal fractionirten Productes, Sdp. 255—257°. Ber. für $C_{12}H_{16}O$.

Procente: C 81.82, H 9.09.
Gef. » » 81.62, » 9.03.

o-Phenylcumarketon, $OHC_6H_4CH:CHCOC_6H_5$.

Wir haben bei der Condensation von Salicylaldehyd mit Acetophenon nicht so starke Natronlauge, wie die Herren v. Kostanecki und Bablich angewendet und in Folge dessen nur ein Product erhalten. 50 g Salicylaldehyd werden in 140 g 10procentiger Natronlauge gelöst und mit im ganzen 50 g Acetophenon, in 100 ccm Alkohol, sowie 200 ccm derselben Natronlauge abwechselnd versetzt, sodann wird mit Wasser und so viel Alkohol, dass eine klare rothe Lösung entsteht, auf 2 L aufgefüllt. Nach achttägigem Stehen säuert man mit verdünnter Salzsäure vorsichtig an, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus heissem Benzol um. Eine weitere Portion davon kann man noch gewinnen, wenn man das Filtrat ausäthert, den Aether verdunstet, und das rückständige Oel mit Kalilauge versetzt. Dabei erstarrt es zu einem festen Brei des Kaliumsalzes. Dieses wird auf Thontellern getrocknet und liefert jetzt beim Ansäuern ebenfalls das krystallisirte Product.

Zur Reinigung wird mehrfach aus Benzol umkrystallisirt, man erhält den Körper dann in hellgelben oder hellgrünen glänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt, wie die Herren v. Kostanecki und Bablich angegeben haben, bei 153—154°, dabei tritt völlige Zersetzung unter stürmischer Gasentwicklung ein. Ausbeute 35 g von 50 g Salicylaldehyd.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.35, H 5.35.
Gef. » » 80.40, 79.95, » 5.86, 5.44.

Phenylhydrazon, $OHC_6H_4CH:CHC(:N.NHC_6H_5)C_6H_5$

2 g Substanz werden in 15 ccm Alkohol heiss gelöst und zu der Lösung 1 g Phenylhydrazin in 6 ccm 50proc. Essigsäure hinzugegeben. Man kocht jetzt das Ganze am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 4 Stdn. und scheidet hernach das Hydrazon durch Wasser ab. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt. Es wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser kaltem Ligroïn und Wasser leicht aufgenommen. Die Lösungen zeigen eine blaue Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt bei 136°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O$.
Procente: C 80.25, H 5.73, N 8.92.
Gef. » » 79.92, » 5.76, » 8.65.

Tetrabromproduct, $OHC_6H_2(Br_2)CHBrCHBrCO.C_6H_5$.

Im Gegensatz zu den Herren v. Kostanecki und Rablich, welche angeben, dass das *o*-Phenylcumarketon durch Brom gleich weiter verändert werde, haben wir gefunden, dass ein wohlcharakterisirtes Bromproduct erhalten werden kann, wenn man die Substanz in Eisessig aufnimmt und in der Kälte gerade soviel in Eisessig gelösten Broms hinzutropfen lässt, als die Farbe des Broms sofort verschwindet. Versetzt man das Reactionsproduct mit wenig Wasser, so krystallisirt nach kurzer Zeit der neue Körper in gelblichen Nadeln aus. Dieselben können aus wenig warmem Eisessig umkrystallisirt werden und besitzen dann den Schmelzpunkt 167 — 168°. Durch Alkohol wird die Substanz beim Kochen zersetzt, in Wasser ist sie unlöslich. Wir haben dieselbe, ohne sie umzukrystallisiren, für die Analyse verwendet, in dem Glauben, sie würde dabei zersetzt werden, was indessen nicht der Fall ist. Daraus erklärt sich, dass wir etwas zu wenig Brom gefunden haben.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{15}H_{10}O_2Br_4$.
Proc.: C 33.21, H 1.84, Br 59.04.
Gef. » » 33.20, » 2.03, » 58.00.

Benzoylverbindung, $C_6H_5CO.O.C_6H_4CH:CHCOC_6H_5$.

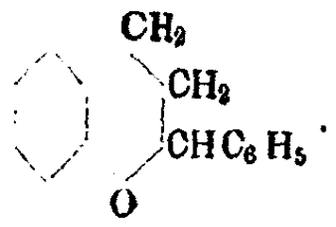
Dieselbe wird nach dem Verfahren von Schotten-Baumann erhalten und scheidet sich als weisse Krystallmasse aus der alkalischen Flüssigkeit ab. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 102°.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers. Ber. für $C_{22}H_{16}O_3$.
Proc.: C 80.48, H 4.88.
Gef. » » 80.06, » 5.10.

Phenyldihydrocumaralkohol, $HO.C_6H_4.CH_2.CHOH.C_6H_5$.

Die Reduction wird in der angegebenen Weise bewirkt, das nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung ausfallende Oel wird in Aether aufgenommen und erstarrt alsbald nach dem Verdunsten desselben. Zur Reinigung löst man die Krystallmasse in heissem Benzol und fällt mit Ligroïn. 1 g Substanz löst sich in 2.3 ccm siedendem Benzol. Man erhält dann mikroskopische Nädelchen vom Schmp. 96—97°. Ausbeute aus 10 g Phenylcumarketon 6.5 g des reducirten reinen Körpers. In concentrirter Schwefelsäure löst sich derselbe mit rother Farbe und giebt kein Hydrazon.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{15}H_{16}O_2$.
Proc.: C 78.94, H 7.02.
Gef. » » 79.02, 79.30, » 7.26, 7.02.

Dihydrophenylcumaran, 

2 g Phenyldihydrocumaralkohol werden in 10 g 2proc. methylalkoholischer Salzsäure [1]) gelöst und dann 4 Stunden auf dem Drahtnetz am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine weisse Krystallmasse ab, welche aus Methylalkohol umkrystallisirt wird. Ausbeute 1.6 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 44—45°. 7 ccm Alkohol nehmen bei 18° 1 g Substanz auf. Das Phenyldihydrocumaran ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn und Wasser, sehr leicht löslich; von Alkalien wird es nicht aufgenommen. Es besitzt einen angenehmen cumarinartigen Geruch und giebt mit conc. Schwefelsäure keine Färbung.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{15}H_{14}O$.
Proc.: C 85.71, H 6.66, O 7.63.
Gef. « « 85.47, « 6.71, « 7.82.

---

70. C. Harries und G. Eschenbach: Ueber Reduction ungesättigter Ketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar von Hrn. C. Harries.)

Die Beobachtungen, welche in der vorangehenden Abhandlung von Harries und Busse[2]) niedergelegt sind, dass bei der Reduction des Methyl- und Propylcumarketons nicht die Ketongruppe angegriffen, sondern die doppelte Bindung aufgehoben wird, gab Veranlassung den Versuch zu verallgemeinern, noch dazu neuerdings eine derartige Untersuchung durch die hervorragenden Arbeiten von Tiemann, Krüger und Semmler über ungesättigte Ketone, bei denen häufiger Reductionen vorgenommen wurden, an allgemeinerem Interesse sehr gewonnen hatte. Es wurde deshalb das Benzylidenaceton, das am leichsten zugängliche und wohl charakterisirte ungesättigte aromatische Keton bearbeitet. Die Reduction desselben mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung ist schon von den Entdeckern Engler und Leist[3]), vorgenommen worden. Sie erhielten ein bei 68° schmelzendes Product, welches nach ihrer Meinung durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen aus dem Benzylidenaceton ent-

---

[1]) E. Fischer und Speier, diese Berichte 28, 3252.
[2]) Und diese Berichte 28, 501. [3]) Diese Berichte 6, 254.

standen und den secundären hydrirten Alkohol, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CHOH . CH_3$ repräsentiren musste. Wir wiederholten den Versuch, erhielten jedoch hierbei nur harzartige Reductionsproducte.

Wenn man hingegen unter sorgfältiger Kühlung die Lösung mit verdünnter Essigsäure stets schwach sauer hält, so gelangt man zu einem Gemisch von mehreren Körpern. Zunächst erhält man das bereits bekannte Benzylaceton, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$, in einer Ausbeute von circa 30 pCt., was also dem von Harries und Busse beobachteten Vorgange entsprechen würde. Sodann konnte aber auch leicht ein fester, sehr schön krystallisirender Körper in einer Ausbeute von ca. 16 pCt. isolirt werden, der bei 161° schmilzt, um circa 100° höher als das Benzylaceton siedet, äusserst beständig ist und unverkennbare Ketoneigenschaften hat, da er ein Phenylhydrazon und Oxim bildet, hingegen keine doppelte Bindung mehr besitzt, da er kein Brom aufnimmt. Nach der Analyse hat dieser Körper eine um ein Wasserstoffatom ärmere Bruttoformel, als das Benzylaceton, und eine um ein Wasserstoffatom reichere als das Benzylidenaceton:

$C_{10}H_{10}O = C_6H_5 . CH : CH . CO . CH_3$, Schmp. 41—42°, Sdp. 260—262°.
Benzylidenaceton.

$C_{10}H_{11}O = C_6H_5 . \underset{|}{CH} . CH_2 . CO . CH_3$ » 161° » 335—340°.
neuer Körper.

$C_{10}H_{12}O = C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$ » — » 235—236°.
Benzylaceton.

Die empirische Formel, die unveränderten Ketoneigenschaften, sowie der um 100° höhere Siedepunkt machten die Annahme unumgänglich nothwendig, dass bei der Reduction zwei Moleküle Benzylidenaceton in der doppelten Bindung zusammen getreten seien, eine Beobachtung, welche allerdings bisher ohne Analogon dasteht, aber auf mancherlei bisher unaufgeklärte Reductionsvorgänge bei ungesättigten Ketonen Licht wirft, wie wir gleich weiterhin zeigen werden.

Für den Zusammentritt der beiden Benzylidenacetonmoleküle fanden sich zwei Möglichkeiten, wie sie in folgenden Formeln wiedergegeben werden:

$C_6H_5 . \dot{C}H . CH_2 . CO . CH_3$ und $C_6H_5 . CH_2 . \dot{C}H . CO . CH_3$
$C_6H_5 . \dot{C}H . CH_2 . CO . CH_3$ $C_6H_5 . CH_2 . \dot{C}H . CO . CH_3$

Es würde so das erste Mal ein 4.5-Diphenylokta-2.7-dion, das zweite Mal ein 3.4-Dibenzylhexa-2.5-dion entstehen. Der Beweis entschied für das Diphenyloktadion, insofern die Verbindung nämlich unter keinen Umständen in ein Pyrrolderivat überzuführen war, was bei einem Dibenzylhexadion nach den bekannten Arbeiten von Knorr[1]), Paal und Schneider[2]) leicht hätte bewirkt werden müssen.

[1]) Diese Berichte 19, 46. [2]) 19, 3157.

Eine andere merkwürdige Eigenthümlichkeit zeigt aber unser Körper. Er geht nämlich unter der Einwirkung von Natriumalkoholat durch Abspaltung von Wasser in ein cyklisches Gebilde[1]), welches unzersetzt bei fast derselben Temperatur, wie das Diphenyloktadion, bei circa 330—335° siedet, über, ganz ähnlich, wie es die durch die Arbeiten von Knoevenagel[2]) bekannt gewordenen 1.5-Diketone thun.

Auch dieser Vorgang lässt sich nach zwei Weisen formuliren:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH_3 \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH_3 \end{matrix} - H_2O =$$

I. $\begin{matrix} C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . C . CH_3 \end{matrix}$ oder II. $\begin{matrix} C_6H_5 . CH . C{=}CO . CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . C . CH_3 \end{matrix}$

Das eine Mal würde ein Abkömmling des Suberons, das andere Mal ein Cyclopentenderivat entstehen. Einen strengen Beweis für eine der beiden Formeln zu führen, ist uns bisher noch nicht möglich gewesen.

War diese Interpretation des Reductionsvorganges beim Benzylidenaceton richtig, so konnte ein solches Diketon unter den seiner Zeit von Hrn. Claisen beschriebenen Reductionsproducten des Mesityloxyds, einem aliphatischen Analogon des Benzylidenacetons, $(CH_3)_2 . C : CH . CO . CH_3$[3]) zu finden sein. Wir wiederholten daher den Claisen'schen Versuch unter den von uns beim Benzylidenaceton angegebenen Bedingungen beim Mesityloxyd, bekamen aber nur dieselben Producte, wie Claisen. Claisen hat nach seinen Analysen für das von ihm isolirte Reductionsproduct die Bruttoformel $C_{12}H_{20}O$ aufgestellt. Aber auch diese Formel lässt sich nach unserer Reaction erklären.

Man braucht nämlich nur anzunehmen, dass zuerst zwei Moleküle Mesityloxyd analog dem von uns bei dem Benzylidenaceton beobachteten Vorgange in der doppelten Bindung unter Addition von zwei Atomen Wassertoff zusammentreten und dass dann gleichzeitig intramolekular ein Molekül Wasser bereits ohne die Einwirkung von Natriumalkoholat abgespalten wird.

In einfacher Weise lässt sich dieser Vorgang in folgenden Formeln veranschaulichen.

---

[1]) Um unsere Erklärung für eine solchermaassen eingetretene intramolekulare Wasserabspaltung zu stützen, untersuchten wir, ob sich etwa zwei Moleküle des Benzylidenacetons selbst in derselben Weise mittels Natriumäthylat unter einander durch Wasseraustritt verkuppeln liessen; wir erhielten aber nur unangegriffenes Benzylidenaceton zurück.

[2]) Ann. d. Chem. 281, 25. [3]) Ann. d. Chem. 180, 7.

$$(CH_3)_2:C:CH.CO.CH_3 + H = (CH_3)_2:C.CH_2.CO.CH_3$$
$$(CH_3)_2:C:CH.CO.CH_3 + H = (CH_3)_2:\dot{C}.CH_2.CO.CH_3$$

hypothetisches Zwischenproduct.

$$(CH_3)_2:C.CH_2.CO.CH_3$$
$$(CH_3)_2:\dot{C}.CH_2.CO.CH_3 - H_2O =$$

I. $(CH_3)_2:C.CH_2.CO.CH$ / $(CH_3)_2:C.CH_2-C.CH_3$ oder II. $(CH_3)_2:C-C.CO.CH_3$ / $(CH_3)_2:C.CH_2.C-CH_3$.

Dass diese Formeln richtig sind, beweist die Bildung des später beschriebenen Oxims, durch welches die darin vorhandene Ketongruppe nachgewiesen werden konnte.

Experimenteller Theil.

Reduction des Benzylidenacetons: 100 g Benzylidenaceton werden in 300 ccm Alkohol gelöst, mit 50procentiger Essigsäure schwach angesäuert und 1500 g 2½procentiges Natriumamalgam allmählich unter stetem Schütteln eingetragen. Die Flüssigkeit hält man durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure stets neutral und ausserdem durch Kühlung auf einer Temperatur von 10—15°. Nachher wird das Ganze mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mehrfach ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein Oel, das zum Theil erstarrt. Der feste Körper lässt sich sehr leicht durch Waschen mit Alkohol von dem anhaftenden Oel reinigen. Man erhält so aus 100 g Benzylidenaceton ca. 10 g desselben.

Da inzwischen die Arbeit von Hans Wislicenus und Ludwig Kaufmann: »Amalgamirtes Aluminium mit Wasser als neutrales Reductionsmittel« [1]) veröffentlicht ist, haben wir auch auf diese Weise das Benzylidenaceton zu reduciren versucht und erhielten auch hiernach auf bedeutend bequemere Weise dasselbe Diketon.

100 g Benzylidenaceton werden in 500 ccm absolutem Aether gelöst und nach und nach 160 g Aluminiumamalgam hinzugegeben. Es ist nöthig, nach dem Abfiltriren der ätherischen Lösung den Aluminiumschlamm mehrmals mit Alkohol tüchtig auszukochen, da in demselben fast die ganze Menge des neuen Körpers enthalten ist und hartnäckig zurückgehalten wird. Die weitere Verarbeitung des Rohproductes ist dieselbe wie bei der Reduction mit Natriumamalgam. Das von den Krystallen durch Waschen mit Alkohol befreite Oel wird nach dem Vertreiben des Alkohols fractionirt. Dabei geht bei 235—236° ein Oel über, das mit $NaHSO_3$ eine gut krystallisirende Verbindung liefert und auch sonst die Eigenschaften des Benzyl-

[1]) Diese Berichte 28, 1323.

acetons aufweist. Hierbei soll bemerkt werden, dass bei der Reduction mit Aluminiumamalgam die Ausbeute an Benzylaceton ganz unbedeutend ist, während man beim Arbeiten mit Natriumamalgam in saurer Lösung aus 100 g Benzylaceton ca. 30 g desselben in ganz reinem Zustande erhält. Es würde sich daher das letztere Verfahren jetzt als einfachste Darstellungsmethode des Benzylacetons empfehlen.

Dann wird weiter unter stark vermindertem Druck destillirt, wobei ein Oel übergeht, aus dem nach dem Erkalten noch beträchtliche Mengen des bei 161° schmelzenden Körpers herauskrystallisiren, die ebenfalls durch Waschen mit Alkohol leicht vom Oel zu befreien sind.

Das 4.5-Diphenylokta-2.7-dion schmilzt bei 161° und siedet unzersetzt bei gewöhnlichem Druck bei 335 — 340°; bei 10 mm bei 221 — 222°. 1 g des Körpers ist in 17.5 ccm heissem Alkohol und in 400 ccm Alkohol von 15° löslich, ferner wird er leicht von heissem Benzol und Eisessig, schwer von Aether, fast garnicht von Ligroïn aufgenommen. Aus Eisessig krystallisirt er in durchsichtigen, über centimeterlangen, farblosen Parallelepipeden ohne terminale Begrenzung.

Nach Beobachtungen, die Hr. Dr. Klautzsch, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institut, die Liebenswürdigkeit hatte, vorzunehmen, ergab sich als einziger, allerdings nur ungefähr messbarer Winkel, der Winkel der breiteren Säulenfläche zur schmaleren mit 89° 10′, resp. 90° 25′. Es sei die breitere Fläche als $\infty P \bar{\infty}$, die schmalere als $\infty P \breve{\infty}$ aufgefasst. Das Krystallsystem ergiebt sich nach optischer Untersuchung mittels des Klein'schen Drehapparates in einem Medium gleicher Brechbarkeit (Cassiaöl) als triklin. Auf allen Flächen stets schiefe Auslöschung, so auf $\infty P \bar{\infty}$ zur c-Axe mit 46°, auf $\infty P \breve{\infty}$ zur c-Axe mit 50°. Beim Drehen des Krystalls um seine c-Axe erfolgte ein excentrischer Axenaustritt mit deutlicher Dispersion der Axe, $\varrho < r$.

Mit Wasserdampf ist das Diketon nicht flüchtig. Bei Behandlung im Einschlussrohr mit essigsaurem oder alkoholischem Ammoniak liefert es kein Pyrrol- oder Pyridinderivat. Mit $NaHSO_3$ geht es keine Verbindung ein. Von conc. Schwefelsäure wird es mit grüner Farbe aufgenommen.

Die Versuche, die Molekulargrösse mittels Raoult'scher Gefrierpunktserniedrigung in Benzol und Eisessig zu ermitteln, scheiterten an der geringen Löslichkeit der Substanz in den üblichen Lösungsmitteln.

Analysen der bei 105° getrockneten Substanz: Ber. für $C_{20}H_{22}O_2$.

Procente: C 81.63, H 7.48.

Gef. » » 81.85, 82.03, 82.06, » 7.72, 7.70 7,75.

Phenylhydrazon, $\left(C_6H_5 . CH . CH_2 . C\begin{matrix} N . NH . C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_2$.

Das Diketon wird in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin in der Siedehitze hinzugegeben. Die Krystallisation beginnt sofort. Ausbeute über 90 pCt. der Theorie. Das Phenylhydrazon löst sich sehr schwer in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln und zersetzt sich anscheinend bei dem Versuch es umzukrystallisiren. Daher mussten wir uns zu seiner Reinigung darauf beschränken, dasselbe wiederholt mit Alkohol auszukochen. Es schmilzt dann gegen 194°, nachdem es sich schon bei 170° gebräunt hat. Die Resultate der Analyse sind deshalb nicht ganz scharf.

Analysen des im Vacuum getrockneten Körpers. Ber. für $C_{32}H_{34}N_4$.

Procente:	C 81.01,	H 7.17,	N 11.83.
Gef.	» 80.33, 81.25, 80.20,	» 7.49, 8.52, 8.03,	» 11.58.

Es gelang uns nicht, ein Hydrazon zu erhalten, in der nur eine Hydrazongruppe eingetreten war; vielmehr entstand, als wir die genau auf ½ Mol. berechnete Menge Phenylhydrazin anwandten, das Dihydrazon, nur in genau halb so grosser Ausbeute.

Oxim, $[C_6H_5 . CH . CH_2 . C(NOH)CH_3]_2$.

1 g des Diketon werden in 20 ccm heissem Alkohol gelöst und 1.5 g salzsaures Hydroxylamin und die berechnete Menge Kalilauge oder überschüssige Soda zugegeben. Das Oxim fällt schon in der Wärme aus. Es wird in viel Alkohol gelöst und der Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft; auf diese Weise gewinnt man ein ziemlich reines Product. Es sintert bei 200° zusammen, schmilzt aber erst bei 235—237°.

Analysen der bei 105° getrockneten Substanz: Ber. für $C_{20}H_{24}O_2N_2$.

Procente:	C 74.07,	H 7.41,	N 8.64.
Gef.	» 73.79, 74.53,	» 7.54, 7.97,	» 8.64.

Es wurde ebenfalls wie beim Hydrazon kein Monoxim beobachtet.

Knoevenagel hat seine 1.5-Diketone mittels der Oxime in Pyridinderivate übergeführt, wir konnten bei unserem Oxim kein entsprechendes stickstoffhaltiges Product erhalten. Auch konnte dasselbe durch Erhitzen mit Wasser nach Auwers [1]) nicht in sein zugehöriges Anhydrid übergeführt werden.

Reductionsversuche mit dem Diketon: Die Reduction des Diketons mit metallischem Natrium in siedendem Alkohol und ebenso mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher

[1]) Diese Berichte 21, 810.

Temperatur lieferte ein nicht krystallisirendes Product und in saurer Lösung das unveränderte Diketon zurück. Bei 12stündigem Kochen mit Zinkstaub und sehr starker alkoholischer Salzsäure scheint es sich dagegen zu einem anderen festen Körper vom Schmp. 120° zu verändern, der noch nicht weiter untersucht worden ist.

Oxydationsversuche: Die Oxydation lieferte bisher keine greifbaren Resultate. Mit unterchlorigsaurem Natron nach der Vorschrift von Diehl und Einhorn [1]) behandelt, bleibt das Diketon ganz unverändert. Ebenso verhält es sich gegen Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, 1 : 5 [2]), und gegen Kaliumbichromat und Eisessig. Mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung ging die Oxydation sofort bis zur Benzoësäure. Mit conc. Salpetersäure entstehen zwei stickstoffhaltige, gelb gefärbte Producte, von denen das eine schon bei gelindem Erwärmen, das andere beim Kochen sich bildet. Die Schmelzpunkte liegen bei ca. 130°, bezw. 67—68°.

Innere Condensation des 4.5-Diphenyl-Okta-2.7-dions mittels Natriumäthylat.

2 g Diketon wurden in 800 ccm absolutem Alkohol kalt gelöst und unter Kühlung 3 g festes, alkoholfreies Natriumäthylat hinzugegeben. Die Flüssigkeit trübt sich anfangs, wird aber nach 12—24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und öfterem Schütteln klar. Es wird alsdann mit Eisessig neutralisirt, der Alkohol abdestillirt, zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft, gepulvert und das feste Product in einem Extractionsapparat mit Aether ausgekocht. Zur Reinigung von etwa unverändertem Diketon werden die Krystalle mit heissem Ligroïn behandelt, worin sich das erstere nicht löst. Ausbeute ca. 70—80 pCt. der Theorie. Auf die Ausbeute ist es ohne Einfluss, ob man eine grössere oder kleinere, als die berechnete Menge Natriumäthylat anwendet. 1 g des neuen Körpers löst sich in 2½ ccm heissem Alkohol und krystallisirt dann in hellen, durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 87°, die unter einem Druck von 8.5 mm bei ca. 214—215°, bei gewöhnlichem Druck bei ca. 330—335° sieden und beim Erkalten sofort erstarren. Er ist geruchlos und nicht flüchtig mit Wasserdampf.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O$.

Procente: C 86.95, H 7.25, O 5.80.

Gef. » » 87.04, » 7.28, » 5.68.

Bisher ist es nicht gelungen, ein krystallisirendes Oxim oder Hydrazon des Ringkörpers zu isoliren.

[1]) Diese Berichte 18, 2324. [2]) Ann. d. Chem. 161, 293.

Gegen Oxydationsmittel verhält er sich ähnlich, wie das Diketon. Während er nämlich von Kaliumbichromat und Eisessig selbst bei vierstündigem Kochen nicht angegriffen wird, oxydirt ihn Chromsäure in eisessigsaurer Lösung schon in der Kälte zu Benzoësäure. Auch glückte es nicht, durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder Jod und Natronlauge in methylalkoholischer Lösung Chloroform oder Jodoform abzuspalten, und so die Acetylgruppe der Formel II nachzuweisen, der Körper blieb hierbei ganz unverändert. Bei der Behandlung mit conc. Salpetersäure entsteht ein stickstoffhaltiges Product.

Der Versuch, den Körper in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium zu reduciren, hat bisher kein befriedigendes Ergebniss geliefert.

Reduction des Mesityloxyds.

Bei der Wiederholung des Claisen'schen Versuches[1]) das Mesityloxyd zu reduciren, wandten wir der grösseren Bequemlichkeit wegen Aluminiumamalgam an, statt des dort empfohlenen Natriumamalgams. 10 g Mesityloxyd werden in 25 ccm absolutem Aether gelöst und 30 g Aluminiumamalgam zugegeben, nach einer Stunde abfiltrirt und der Schlamm öfter mit Aether ausgekocht. Das Oel wird nach dem Verdampfen des Aethers fractionirt und die Fraction 210—220° besonders aufgefangen.

Oxim: $(CH_3)_2 : C . CH_2 . C : NOH$ / $(CH_3)_2 : C . CH_2 . C . CH_3$ (CH) oder $(CH_3)_2 : C . CH_2 \quad CH_3$ / $(CH_3)_2 : C . C—C : NOH$ (CH_3)

Als geeignetste Darstellung hat sich folgendes Verfahren ergeben. Man erhitzt das Gemisch von 10 g des bei 210—220° siedenden Oeles in 10 ccm Alkohol mit einer conc. Lösung von 8 g salzsaurem Hydroxylamin und 6.4 g Aetzkali in einem Einschlussrohr 24 Stunden im Wasserbade. Das Reactionsproduct wird schwach angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein Liquidum, welches alsbald theilweise erstarrt. Man befreit die Krystalle vom Oel durch Abpressen auf der Saugpumpe oder durch Aufstreichen auf Thontellern.

Die Ausbeute betrug 25—30 pCt. Auch noch aus der Fraction 220—240° des Reductionsproductes des Mesityloxyds konnte auf dieselbe Weise ein Oxim dargestellt werden, das sich als identisch mit dem ersten erwies. Die Oximbildung geht sehr langsam von statten, denn das von den Krystallen abgesaugte Oel gab bei aber-

[1]) Ann. d. Chem. 180, 7.

maligem 24-stündigen Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin noch eine zweite kleinere Ausbeute an demselben Oxim.

1 g des Oxims löst sich in 1½ ccm heissem Alkohol, aus dem es sich bei langsamer Krystallisation in centimetergrossen, schönen breiten Prismen absetzt, die leider wegen ihrer Unklarheit nicht messbar waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 156—157°. Die Substanz riecht noch ziemlich stark nach Campher, fängt schon bei gelinder Wärme an sich zu verflüchtigen und destillirt in kleinen Portionen unzersetzt. Sie wird nicht schwer von Aether, Ligroïn, verd. Schwefelsäure und verd. Natronlauge aufgenommen und von Fehling'scher Lösung nicht angegriffen.

Die Zahlen der Analyse stimmen auf einen Körper der Formel $C_{12}H_{21}NO$ mit einem Molekül Wasser; es gelang uns nicht wegen der Flüchtigkeit der Substanz, dasselbe durch Trocknen zu entfernen.

Analysen des im Vacuum getrockneten Körpers.

Ber. für $C_{12}H_{21}NO + H_2O$.

Procente: C 67.60, H 10.79, N 6.57.

Gef. » » 67.57, 67.77, » 10.57, 10.83, » 7.17.

Das Oxim löst sich in conc. Salzsäure, bleibt aber selbst bei mehrtägigem Stehen damit unverändert. Kocht man hingegen mit 10procentiger Salzsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler, so scheidet sich eine Oelschicht ab, welche ausgeäthert und destillirt das regenerirte, stark campherartig riechende Keton $C_{12}H_{20}O$ liefert.

In der ausgeätherten Salzsäure bleibt ein basisches Product zurück, welches jedenfalls daher rührt, dass ein Theil des Oxims unter dem Einfluss der Salzsäure eine Umlagerung erlitten hat, wie dies Beckmann und Mehrländer[1]) letzthin beim Methonoxim beobachtet haben.

Wir behalten uns die weitere Bearbeitung dieses noch lange nicht abgeschlossenen Themas, wie auch die Reduction der ungesättigten Aldehyde, die in ähnlicher Weise vor sich zu gehen scheint, vor.

---

[1]) Ann. d. Chem. 289, 386.

71. Richard Willstätter: Ueber einige Derivate der Pipecolinsäure.

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

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die Methode der erschöpfenden Methylirung, mit welcher A. W. Hofmann zuerst den Abbau des Piperidins[1]) und des Coniins[2]) ausgeführt hat, fand bisher noch keine Anwendung bei den Monocarbonsäuren des Piperidins. Durch eine vor Kurzem veröffentlichte Untersuchung »Ueber die Abspaltung der Tropinsäure«[3]), einer Dicarbonsäure des *n*-Methylpiperidins, wurde ich veranlasst, das Verhalten des Jodmethylats eines am Stickstoff methylirten Piperidinmonocarbonsäureesters kennen zu lernen. Zu diesem Versuche bediente ich mich der von A. Ladenburg[4]) durch Reduction der Picolinsäure mit Natrium in alkoholischer Lösung dargestellten Pipecolinsäure; durch Einwirkung von Jodmethyl auf deren Aethylester habe ich das Jodmethylat des *n*-Methylpipecolinsäureesters gewonnen. Dieses zeigt in seinem Verhalten einen bemerkenswerthen Unterschied sowohl vom Jodmethylat des Tropinsäureesters wie auch von den Jodmethylaten des Ecgonin- und Anhydroecgoninesters, welche ja ebenfalls den hydrirten Pyridinring enthalten. Während nämlich die Jodmethylate der Ecgoningruppe durch Erwärmen mit wässrigen Alkalien in Dimethylamin und stickstofffreie Carbonsäuren von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$ (Methylendihydrobenzoësäuren) gespalten werden, das Jodmethylat des Tropinsäuredimethylesters aber bei der Einwirkung von Alkalien den ungesättigten, dem Dimethylpiperidin entsprechenden Methyltropinsäureester liefert, erfährt das *n*-Methylpipecolinsäureesterjodmethylat bei gleicher Behandlung keine Veränderung, abgesehen von der allmählichen Verseifung der Estergruppe. Erst bei höherer Temperatur, in der Kalischmelze, zerfällt es, indem der Stickstoff in Form von Dimethylamin entweicht, doch scheint die unter solchen Bedingungen stattfindende Spaltungsreaction nichts weniger als glatt zu verlaufen. Mit der vergleichenden Betrachtung der Stabilität dieses Jodmethylats habe ich mich begnügen müssen in Anbetracht der Schwierigkeiten, welche in diesem Falle der Ausführung der Hofmann'schen Reaction im Wege stehen.

[1]) Diese Berichte 14, 494 und 659.
[2]) Diese Berichte 14, 705.
[3]) R. Willstädter, diese Berichte 28, 3271.
[4]) Diese Berichte 24, 640.

Pipecolinsäureäthylester, $C_5H_{10}N.COOC_2H_5$ [1]).

Die für meine Versuche benöthigte Pipecolinsäure habe ich nach dem von Ladenburg angegebenen Verfahren dargestellt; dabei hat es sich als vortheilhaft erwiesen, das Reductionsproduct von unveränderter Picolinsäure mit Hülfe der Nitrosoverbindung zu befreien, ebenso, wie es nach Ladenburg und Karau [2]) bei der Darstellung der Isonipecolinsäure geschieht. Die Nitrosopipecolinsäure,

Analyse: Berechnet für $C_6H_{10}N_2O_3$.

Procente: N 17.72.

Gef. » » 17.97.

ein nicht krystallisirbares Oel, liess sich durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ihre siedende äthylalkoholische Lösung direct in den Aethylester überführen, welcher auch durch mehrstündiges Kochen des Pipecolinsäurechlorhydrats mit Aethylalkohol und Schwefelsäure in guter Ausbeute (bis zu 90 pCt. der Theorie) gewonnen wurde. Zur Isolirung des Esters wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols die mit Kaliumcarbonat gesättigte wässrige Lösung mit Aether wiederholt extrahirt.

Der Pipecolinsäureäthylester ist ein farbloses, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares, stark lichtbrechendes, nicht krystallisirendes Oel von intensivem, basischem, an Acetamid erinnerndem Geruch und stark alkalischer Reaction. Trotz seines hohen Siedepunktes ist er auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig, er destillirt unzersetzt und constant zwischen 216—217° (corr.) bei 760 mm, bei 107° unter 20 mm Druck.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO_2$.

Procente: C 61.15, H 9.55, N 8.92.

Gef. » » 61.36, » 9.25, » 9.19.

In völlig reinem Zustand entfärbt der Ester, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, Kaliumpermanganat erst nach langem Stehen. Ungemein leicht ist der Pipecolinsäureester verseifbar; selbst beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen setzt derselbe allmählich farblose, prismatische Krystalle ab, welche aus Pipecolinsäure bestehen. Auf Thon abgepresst, mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt, zeigte die so erhaltene, seidenglänzende Blättchen bildende Pipecolinsäure den Schmp. 264° und, auch in concentrirter wässriger Lösung, völlig neutrale Reaction. (Nach Ladenburg

---

[1]) Ladenburg hat bereits (l. c.) Salze und Nitrosoverbindung des Methylesters beschrieben; über den Aethylester hat H. Meyer am Schlusse seiner Abhandlung »Ueber einige Derivate der Picolinsäure und die Ueberführung derselben in *α*-Amidopyridin« (Monatsh. 15, 164) kurze Angaben veröffentlicht, welche sich nicht bestätigen.

[2]) Diese Berichte 25, 2772.

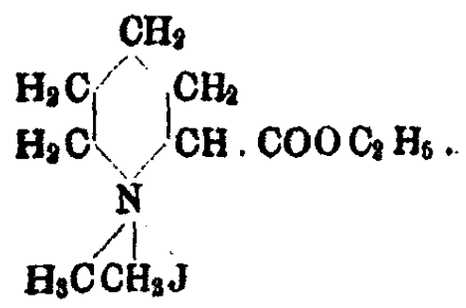
Schmp. 259°, Reaction sauer). Zur sicheren Identificirung wurde die Pipecolinsäure in das charakteristische, schon von Ost [1]) beschriebene Platindoppelsalz übergeführt, welches aus concentrirter Lösung in krystallwasserhaltigen, orangerothen Prismen vom Schmp. 184° krystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{24}O_4N_2Cl_6Pt \cdot 2H_2O$.
Procente: H_2O 5.11.
Gef. » » 5.12.

Analyse: Berechnet für $C_{12}H_{24}O_4N_2Cl_6Pt$.
Procente: Pt 29.19.
Gef. » » 29.20.

Die Salze des Pipecolinsäureesters gaben bei der Analyse infolge der leichten Verseifbarkeit keine scharfen Resultate.

Jodmethylat des *n*-Methylpipecolinsäureäthylesters,



Die Einwirkung von Jodmethyl auf Pipecolinsäureester verläuft, wenn man ohne Verdünnungsmittel arbeitet, mit explosiver Heftigkeit unter Bildung von Methylpipecolinsäureesterjodmethylat, sowie der jodwasserstoffsauren Salze von Pipecolinsäureester und Methylpipecolinsäureester. Zur Gewinnung des Jodmethylats habe ich einen Ueberschuss von Jodmethyl auf die alkoholische Lösung des Esters unter Zufügung der berechneten Menge Kaliumcarbonat reagiren lassen und das Jodmethylat von der anorganischen Salzmasse durch Extrahiren mit Chloroform getrennt.

Das Jodmethylat des *n*-Methylpipecolinsäureesters ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich, in Aether unlöslich; durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Ausfällen aus alkoholischer Lösung mit wasserfreiem Aether erhält man es in farblosen Prismen, welche bei 127—128° unter beginnender Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}NO_2J$.
Procente: J 40.57.
Gef. » » 40.17, 40.13.

Bei der trockenen Destillation zerfällt das Jodmethylat in *n*-Methylpipecolinsäureester und Jodmethyl, welche sich schon im Kühlrohr

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 287.

grossentheils wieder vereinigen. In Natronlauge ist das Jodmethylat ohne Veränderung löslich; auch beim Aufkochen der Lösung findet weder Aminentwicklung noch Bildung eines ungesättigten jodfreien Esters statt. Charakteristisch für das Methylpipecolinsäureesterjodmethylat sind die folgenden zwei goldchlorwasserstoffsauren Salze:

Golddoppelsalz des *n*-Methylpipecolinsäureäthylesterchlormethylats, $C_5H_9N(CH_3)CO_2C_2H_5 . CH_3Cl . AuCl_3$.

Die durch Digeriren mit frisch gefälltem Chlorsilber entjodete Lösung des Jodmethylats giebt mit Goldchlorid einen öligen, langsam erstarrenden Niederschlag, welcher aus heissem verdünntem Alkohol in eigelben, dünnen, flachen, unscharf begrenzten Blättchen vom Schmp. 78° krystallisirt. In Wasser in der Kälte sehr schwer, auch in der Hitze schwer, leichter in Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_2NCl_4Au$.

Procente: Au 37.52.

Gef. » » 37.76, 37.66.

Durch Kochen in wässriger Lösung, besonders auf Zusatz von Salzsäure, wird dieses Salz infolge der Esterverseifung übergeführt in das, auch direct aus dem Esterjodmethylat zu erhaltende

Golddoppelsalz des Pipecolinsäurechlormethylats, $C_5H_9N(CH_3)COOH . CH_3Cl . AuCl_3$.

Durch Behandeln des Methylpipecolinsäureesterjodmethylats mit feuchtem Silberoxyd entsteht eine neutral reagirende Lösung, welche offenbar das Methylbetaïn der Pipecolinsäure enthält. Mit Goldchlorwasserstoffsäure giebt dieselbe einen krystallinischen Niederschlag, der, aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol umkrystallisirt, goldgelbe, glänzende Krystalle vom Schmp. 227—228° (unt. Zers.) bildet. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als scharf ausgebildete vierseitige Prismen und Täfelchen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_2NCl_4Au$.

Procente: Au 39.64.

Gef. » » 39.85, 39.79.

72. Richard Willstätter: Ueber das Tropinon.

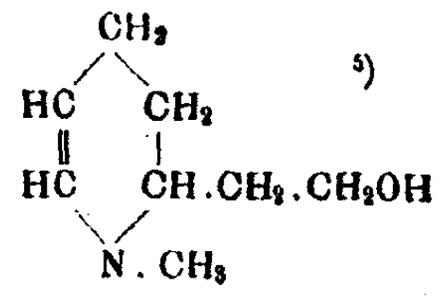
(Erste Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe«.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

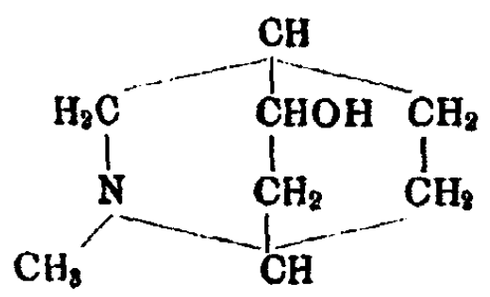
(Eingegangen am 13. Februar.)

Im Zusammenhang mit Versuchen über den Abbau der Tropinsäure[1]), welche zur Aufklärung ihrer Constitution beitragen sollten, habe ich mich bemüht, über den Verlauf des zu ihrer Bildung führenden Oxydationsprocesses eingehendere Kenntniss zu gewinnen. In einer vor Kurzem beobachteten neuen Entstehungsweise der Tropinsäure[2]), nämlich durch Oxydation von Dihydroxytropidin, also durch combinirte Permanganat- und Chromsäureoxydation von Tropidin, habe ich eine Bestätigung der von G. Merling[3]) aufgestellten Deutung der Constitution des Tropins und der Tropinsäure erblicken dürfen. Nunmehr ist es mir gelungen, durch die Isolirung eines Zwischenproductes bei der Ueberführung von Tropin in Tropinsäure ein neues Argument aufzufinden, welches unzweideutig für Merling's und gegen Ladenburg's[4]) Anschauung von der Natur des Tropins spricht.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Auffassungen scheint mir bisher nicht genügend beachtet worden zu sein; nach Ladenburg's Formel (I) ist das Tropin ein primärer Alkohol, dessen Carbinolgruppe das eine der beiden Carboxyle von Tropinsäure liefert, nach Merling's Ansicht (Formel II) hingegen enthält das Tropin ein secundäres Hydroxyl und die Tropinsäure entsteht durch Sprengung des der Tropingruppe eigenthümlichen Doppelringsystems.

I. 

[5])

II. 

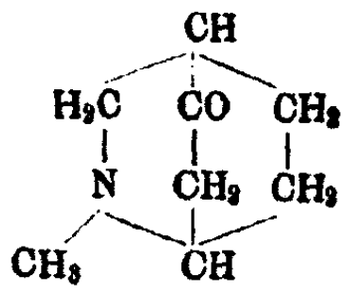
Nun hat es sich gezeigt, dass das Tropin — wie bei einem secundären Alkohol zu erwarten steht — durch vorsichtige Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure sich glatt überführen lässt in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung, $C_8H_{13}NO$, welche die Eigenschaften eines Ketons und einer tertiären Base vereinigt. Für dieses dem Tropin entsprechende Keton, welches, soviel mir bekannt,

---

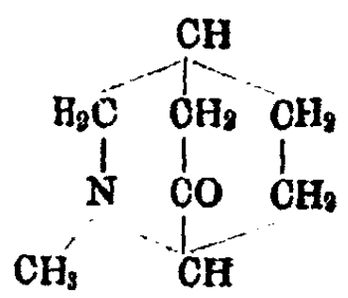
[1]) Diese Berichte 28, 3271. [2]) Diese Berichte 28, 2277.
[3]) Diese Berichte 24, 3108.
[4]) Diese Berichte 24, 1632; 26, 1060; Ann. d. Chem. 279, 344.
[5]) Der Ort der doppelten Bindung in dieser Formel ist unwesentlich.

das erste Keton der Tropinreihe [1]) ist, möchte ich die Bezeichnung »Tropinon« vorschlagen und von den zwei Constitutionsformeln, welche mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Stellung des Hydroxyls im Tropin dafür in Frage kommen, diejenige (I) vorziehen, welche das Sauerstoffatom in γ-Stellung

I.



II.



zum Stickstoff enthält — entsprechend der von Merling für wahrscheinlicher erachteten Tropinformel.

Die Beziehungen des Tropinketons zum Tropin und andererseits zur Tropinsäure entsprechen vollkommen denjenigen des Camphers zum Borneol und zur Camphersäure, das Tropinon kann man in diesem Sinne als Campher der Tropingruppe, die Tropinsäure als die zugehörige Camphersäure bezeichnen. Durch diese Vervollständigung der Tropinreihe dürfte die Analogie zwischen der Merling'schen Tropinformel und der zwei Jahre später aufgestellten Bredt'schen Campherformel an Klarheit gewinnen.

Das Tropinon, eine krystallisirbare, leicht in reinem Zustand zu erhaltende Verbindung, bildet wohl charakterisirte Salze, addirt glatt Jodmethyl und reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung eines gut krystallisirten Oxims, welches, als tertiäre Base, ebenfalls Jodmethyl anlagert. In seinem Habitus und gesammten Verhalten steht das neue Amidoketon dem Trioacetonamin nahe, und noch mehr einem Alkaloïd der Granatwurzelrinde von der Zusammensetzung $C_9H_{15}NO$, dem Granatonin (Pseudopelletierin von Tanret)[2]), dessen gründliche Kenntniss wir den interessanten Untersuchungen von Ciamician und Silber[3]) verdanken. Aus dem Granatonin haben die italienischen Forscher durch schrittweise Reduction eine lückenlose Reihe von Abkömmlingen (Granatolin, Granatenin, Granatanin und die entsprechenden Norverbindungen) gewonnen, welche in vollkommener Analogie stehen zu den Verbindungen der Tropingruppe und als die nächst

---

[1]) Hr. Prof. Dr. A. Einhorn war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Konek de Norwall aus Anhydroecgonindibromid ein Oxim von der Zusammensetzung $C_8H_{14}N_2O$ (Schmp. 154°) erhalten hat, welches von einem Isomeren des Tropinons derivirt. (Vergl. Konek de Norwall, Inauguraldissertation, München 1892, S. 58).

[2]) Compt. rend. 88, 716 und 90, 695.

[3]) Diese Berichte 25, 1601; 26, 156, 2738; 27, 2850.

höheren Homologen der letzteren aufzufassen sind, wenn auch Ciamician und Silber gelegentlich ihrer letzten Publication »Ueber die Alkaloïde der Granatwurzelrinde« noch keinen der Merling'schen Tropinformel entsprechenden Ausdruck für die Constitution der Granatoninreihe angenommen haben[1]). Mit Hinblick auf die Beziehungen zwischen diesen beiden Alkaloïdfamilien dürfte die weitgehende Aehnlichkeit zwischen dem Tropinon und dem Granatonin, welches unter den natürlichen Alkaloïden der Granatwurzelrinde bis jetzt allein gründlich studirt ist, Interesse beanspruchen.

Charakteristisch für das Granatonin ist die Zersetzung, die sein Jodmethylat beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien erfährt, in Dimethylamin und eine Verbindung von der empirischen Formel $C_8H_{10}O$, welche Ciamician und Silber als Dihydroacetophenon angesprochen und Granaton genannt haben. Das Tropinonjodmethylat zeigt die nämliche, überraschend leicht eintretende Spaltungsreaction, welche entsprechend der Gleichung:

$$C_8H_{13}NO \cdot CH_3J + KOH = C_7H_8O + NH(CH_3)_2 + KJ$$

verläuft und neben Dimethylamin einen Aldehyd liefert von der Zusammensetzung C_7H_8O, d. i. Dihydrobenzaldehyd.

Dieses Verhalten des Tropinonjodmethylats giebt eine neue Bestätigung für das Vorhandensein des Hydrobenzolrings im Tropin. Die Aminabspaltung findet in diesem Falle bei so niederer Temperatur und so leicht statt — nämlich schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung von Tropinonmethylammoniumhydroxyd — dass es nicht gelingt, ein dem Dimethylpiperidin entsprechendes Zwischenproduct zu fassen. Hierdurch unterscheidet sich das Tropinon vom Tropin und Tropidin, deren Jodmethylate nach den bekannten Untersuchungen von Merling[2]) und Ladenburg[3]) bei dem Abbau nach A. W. Hofmann's Methode als Zwischenproducte ungesättigte Basen (α-Methyltropin, α- und β-Methyltropidin) und als Endproducte den Kohlenwasserstoff Tropiliden (C_7H_8) und das Tropylen ($C_7H_{10}O$) liefern. Merling hat das Letztere als Tetrahydrobenzaldehyd angesprochen, eine Annahme, die durch die Untersuchung der Tropinonspaltung an Wahrscheinlichkeit gewinnt; denn es lässt sich voraussehen, dass das Tropinon, wenn innerhalb seines Kernes Wasserabspaltung stattfindet, ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Spaltungsproduct liefern wird als Tropidin bei analoger Reaction.

---

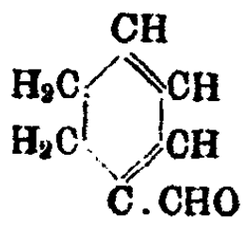
[1]) Von wesentlichem Interesse und wohl auch fruchtbringend für die Erkenntniss der Constitution des Granatonins wäre es, sein der Tropinsäure entsprechendes Oxydationsproduct kennen zu lernen.

[2]) Diese Berichte 14, 1829; Ann. d. Chem. 216, 329; diese Berichte 24, 3109.

[3]) Diese Berichte 14, 2126; Ann. d. Chem. 217, 74.

Für Dihydrobenzaldehyd war bisher nur eine einzige Bildungsweise festgestellt; er entsteht nämlich bei der zuerst von Alfred Einhorn[1]) beobachteten und von ihm in Gemeinschaft mit A. Eichengrün[2]) eingehend untersuchten Spaltung, welche das Anhydroecgonindibromid bei der Einwirkung von Alkalien erfährt. Ausserdem wurde vermuthet, dass Dihydrobenzaldehyd bei der Einwirkung von Natronlauge auf Tropidindibromid nach Einhorn[3]), ferner beim Erwärmen der wässrigen Lösung von Oxy-α-Methyltropidin (Oxydihydrobenzyldimethylamin) gebildet werde (nach Merling[4]). Beim Vergleiche des aus Tropinon gewonnenen Dihydrobenzaldehyds mit einem aus Anhydroecgonindibromid bereiteten Präparat habe ich keinen Unterschied auffinden können, sodass ich die Identität der Aldehyde beider Herkunft für sehr wahrscheinlich halte.

Auf Grund der Bildung aus Anhydroecgonin hat Einhorn[5]) für den Dihydrobenzaldehyd folgender Constitutionsformel ($\Delta^{4,6}$)



den Vorzug gegeben, welche sich mit der neu beobachteten Entstehungsweise gut in Einklang bringen lässt.

Obwohl in den Solanaceen noch kein Amidoketon aufgefunden worden ist, scheint es mir doch im Hinblick auf das natürliche Vorkommen von Granatonin nicht unwahrscheinlich, dass unter den Nebenalkaloïden des Atropins das Tropinon sich in der Natur vorfindet. Zur Entscheidung dieser Frage werde ich mich bemühen, das Tropinon in den dafür in Betracht kommenden Pflanzenextracten aufzusuchen.

Experimenteller Theil.

Tropinon, $C_8H_{13}NO$.

Die Darstellung von Tropinon geschieht durch vorsichtige Oxydation des Tropins mit der theoretisch erforderlichen Chromsäuremenge (2 Mol. CrO_3 : 3 Mol. $C_8H_{15}NO$) nach folgendem Verfahren:

Zu einer andauernd auf 60—70° erwärmten Lösung von 25 g Tropin in 500 g Eisessig lässt man, am besten unter beständigem Rühren mittels Turbine, eine Lösung von 12 g Chromsäure in 12 g Wasser und 60 g Eisessig langsam (etwa während 4 Stunden) eintropfen. Nach dem Eintragen des Oxydationsmittels wird die Flüssig-

---

[1]) Diese Berichte **20**, 1227.
[2]) Diese Berichte **23**, 2870.
[3]) Diese Berichte **23**, 2893.
[4]) Diese Berichte **25**, 3125.
[5]) Diese Berichte **26**, 451.

keit kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbad erwärmt und alsdann, wenn die Chromsäure völlig reducirt ist, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Das entstandene Amidoketon lässt sich mit Wasserdampf abdestilliren oder, was ich vorgezogen habe, durch sechsmaliges Ausschütteln mit je ½ Liter Aether extrahiren. Das Rohproduct, welches man durch Eindampfen der ätherischen Lösung gewinnt, erstarrt rasch krystallinisch und lässt sich durch wiederholte fractionirte Destillation oder durch Ueberführung in das sehr schwer lösliche Pikrat leicht in chemisch reinem Zustande erhalten, in einer Ausbeute, welche ca. 80 pCt. der Theorie erreicht.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO$.

Procente: C 69.07, H 9.35, N 10.07.

Gef. » » 68.88, 68.89, » 9.41, 9.32, » 10.47, 10.36.

Ber. für $C_8H_{15}NO$ (Tropin) Procente: C 68.09, H 10.64, N 9.93.

Das Tropinon destillirt unter gewöhnlichem Druck unzersetzt und constant[1]) bei 224—225° (corr.; beob. Sdp. 219—220° bei 714 mm, Thermometer bis 105° im Dampf), d. i. um 9° niedriger als Tropin, dessen Sdp. ich bei 233° (corr.) gefunden habe (nach Ladenburg 229°, vermuthlich uncorr.). Wird die Destillation in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt, so erhält man das Tropinon völlig farblos, andernfalls schwach gelblich gefärbt; bei längerem Aufbewahren wird es bräunlich. Das Destillat beginnt sofort in langen, flachen Spiessen zu erstarren, doch wird die Krystallisation erst nach längerem Stehen vollständig. Das Tropinon schmilzt bei 41—42°; es ist in Wasser, Alkohol, Aether, sowie den übrigen gebräuchlichen Solventien ungemein leicht löslich, so dass es kaum gelingt, dasselbe umzukrystallisiren. Das Tropinon zeigt einen eigenthümlichen, basischen, ziemlich intensiven Geruch und ist trotz seines hohen Siedepunktes auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht unbeträchtlich flüchtig. Mit Wasserdampf verflüchtigt es sich aus verdünnter wässriger Lösung fast gar nicht, dagegen leicht aus einer freies Aetzalkali enthaltenden Lösung.

Tropinon ist eine starke Base, bildet mit Chlorwasserstoff Nebel, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt aus den Lösungen vieler Metallsalze, z. B. Kupfersulfat, Eisenchlorid, Aluminiumsulfat, die Oxydhydrate, welche durch einen Ueberschuss der Base nicht gelöst werden. Mit Magnesiumsulfat, Chlorbaryum und Chlorcalcium giebt Tropinon keine Ausscheidung, mit Bleinitrat einen flockigen, beim Erwärmen körnig-krystallinisch werdenden, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag. Ferner giebt die Base mit Phosphormolybdänsäure eine hell grünlichgelbe, flockige Fällung, mit Tanninlösung einen weissen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag.

[1]) Etwa 60 g des Tropinketons gingen bei zweimaliger Destillation innerhalb eines halben Grades über.

Die salzsaure Lösung der Base giebt:

Mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag, der aus concentrirter warmer Lösung in kleinen, scharf ausgebildeten, flächenreichen Krystallen, aus verdünnter Lösung in langen, seidenglänzenden Nadeln sich ausscheidet.

Mit Jodjodkalium eine ölige, braune Ausscheidung, welche rasch zu prismatischen Krystallen erstarrt.

Aus Silbernitratlösung fällt Tropinon im Ueberschuss nicht lösliches Silberoxyd, welches beim Erwärmen sofort unter Spiegelbildung reducirt wird; durch diese Reaction unterscheidet sich das Amidoketon vom Tropin. Da Tanret sowie Ciamician und Silber das Verhalten von Granatonin gegen Silberlösung nicht erwähnen, habe ich mich mit einem von E. Merck bezogenen Präparat überzeugt, dass Granatonin sich genau ebenso wie Tropinon verhält.

Gegen Kaliumpermanganat ist Tropinon insofern beständig, als die verdünnte schwefelsaure Lösung von 1 dg der reinen Base von einem Tropfen Permanganatlösung stundenlang (bei Zimmertemperatur) gefärbt bleibt.

Da das Tropinon als Zwischenproduct bei der Oxydation von Tropin zu Tropinsäure isolirt wurde, bedarf es kaum der Erwähnung, dass sich durch Oxydation des Ketons mit Chromsäure Tropinsäure in sehr guter Ausbeute gewinnen lässt. Natürlich zeigt das Tropinon — ebenso wie Tanret es für Pseudopelletierin angiebt — mit Bichromat und Schwefelsäure Grünfärbung.

Salze des Tropinons.

Das Chlorhydrat ist in Wasser spielend leicht, in Aethylalkohol in der Wärme sehr leicht, kalt recht schwer löslich, in Aether unlöslich; seine wässrige Lösung röthet Lakmus. Das Salz lässt sich aus Sprit gut umkrystallisiren; es scheidet sich daraus in glänzenden, zu Rosetten und Kreuzen vereinigten, vorherrschend prismatischen Krystallen aus, welche bei 188—189° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO.HCl$.

Procente: C 54.70, H 7.98, Cl 20.23.

Gef. » » 54.72, » 7.93, » 19.98.

Das Tropinonpikrat ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer, in Alkohol in der Wärme recht schwer löslich, in der Kälte fast unlöslich, ebenso in Aether. Aus heisser, concentrirter wässriger Lösung scheidet es sich rasch in Flocken aus, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen, aus verdünnter Lösung in centimeterlangen, glänzend gelben Nadeln; Schmp. 220° (unter Zers.).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_4O_8$.

Procente: C 45.65, H 4.35, N 15.22.

Gef. » » 45.72, » 4.58, » 15.47.

Das schon von Kraut[1]) analysirte, aber nur kurz beschriebene Pikrat des Tropins habe ich zum Vergleich dargestellt; dasselbe ist in Wasser und besonders in Alkohol leichter löslich als Tropinonpikrat und zeigt zum Unterschied von letzterem starken Pleochroïsmus; beim Erhitzen zersetzt es sich allmählich, ohne bis 275° zu schmelzen.

Das Platindoppelsalz des Tropinons wird bei langsamer Krystallisation aus concentrirter, kalter Lösung in krystallwasserfreien, prächtig ausgebildeten, orangerothen Krystallen von vorherrschend pyramidalem Habitus erhalten, hingegen aus heiss gesättigter Lösung in prismatischen, federfahnenartig aneinander gereihten Krystallen. Es ist in Wasser auch in der Kälte leicht löslich, in Alkohol unlöslich; Schmp. 191—192° (unter Zers.).

Analyse: Ber. für $(C_8H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 28.34.

Gef. » » 28.42, 28.39.

Das Golddoppelsalz bildet einen schwefelgelben, dichten, flockigen Niederschlag, welcher sich aus warmer, verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lässt; man erhält es in Form von lanzett- oder blattförmigen Aggregaten mikroskopischer prismatischer Krystalle, welche unscharf zwischen 160 und 170° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist das Salz in der Kälte ziemlich leicht, warm sehr leicht löslich. Beim Aufkochen seiner wässrigen Lösung findet häufig völlige Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Gold statt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO.HCl.AuCl_3$.

Procente: Au 41.13.

Gef. » » 41.15, 41.17.

Tropinonoxim, $C_8H_{13}N:NOH$.

Das Tropinon reagirt leicht mit Hydroxylamin unter quantitativer Bildung eines gut krystallisirenden Oxims, welches sich zum Nachweis der Ketongruppe in dem neuen Oxydationsproduct des Tropins vorzüglich eignet[2]).

Zur Darstellung des Oxims habe ich mich des folgenden Verfahrens bedient: Zur Lösung von 7.2 g Aetzkali in 15 g Wasser giebt man 3 g Tropinon und dann eine Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin in 5 g Wasser; durch Schütteln wird das Amidoketon in Lösung gebracht. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur leitet man Kohlensäure in die alkalische Flüssigkeit ein und sättigt dieselbe mit Potasche; hierbei scheidet sich das Oxim ölig ab und wird durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt. Nach dem Abdunsten

[1]) Ann. d. Chem. **137**, 90.

[2]) Das Phenylhydrazon des Amidoketons fiel ölig aus und konnte bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

des Lösungsmittels hinterbleibt es als Syrup, welcher rasch krystallinisch erstarrt, und ist leicht in völlig reinem Zustand durch Umkrystallisiren aus Petroläther oder Ligroïn zu erhalten. Aus diesen Lösungsmitteln, worin es in der Wärme viel leichter löslich ist als in der Kälte, scheidet es sich in feinen Prismen ab, welche sich zu Bündeln und Sternen vereinigen. Schmp. 111—112°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O$.

Procente:	C 62.34,	H 9.09,	N 18.18.
Gef. »	» 62.55, 62.49,	» 9.04, 9.13,	» 17.99.

In Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol ist das Oxim sehr leicht löslich, in Aether ziemlich leicht, in Aceton und Essigäther in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwerer löslich.

Das Oxim besitzt basische Eigenschaften, zeigt aber auch das Verhalten einer schwachen Säure. Seine wässrige Lösung wirkt auf Pflanzenfarben alkalisch, mit Mineralsäuren bildet es prächtig krystallisirende Salze. Mit Silbernitrat giebt das Oxim in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erwärmen aber Ausscheidung von Silberoxyd, welches rasch unter Spiegelbildung reducirt wird. Mit Jodmethyl reagirt das Oxim, als tertiäre Base, lebhaft unter Bildung eines Additionsproductes.

Das salzsaure Tropinonoxim wird auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Oxims als krystallinische Ausscheidung und durch Umkrystallisiren aus Sprit in farblosen Spiessen und Prismen vom Schmp. 242° (unter Zers.) erhalten. Es ist in Alkohol in der Kälte sehr schwer, leichter in der Wärme, in Wasser auch in der Kälte leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O \cdot HCl$.

Procente:	C 50.39,	H 7.87,	Cl 18.64.
Gef. »	» 50.25,	» 8.02,	» 18.38.

Tropinonoximjodmethylat, $C_8H_{14}N_2O \cdot CH_3J$.

Zur Darstellung dieses Jodmethylats habe ich auf das Oxim in kleinen Portionen ohne Lösungsmittel Jodmethyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction einwirken lassen; das Reactionsproduct wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in vollkommen reinem Zustand erhalten, in farblosen, stark lichtbrechenden, langprismatischen Krystallen, welche krystallwasserfrei sind und bei 236° schmelzen. (Unter schon vorher beginnender Zersetzung). Das Oximjodmethylat ist in Wasser in der Hitze leicht, kalt ziemlich schwer löslich, in Aethyl- und Methylalkohol sehr schwer löslich, in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O \cdot CH_3J$.

Procente:	J 42.90.	
Gef. »	» 42.50, 42.61.	

Bemerkenswerth ist es, dass das Jodmethylat des Oxims im Gegensatz zu demjenigen des Ketons beim Aufkochen in alkalischer Lösung kein Dimethylamin entwickelt, also keine Zersetzung erfährt.

Golddoppelsalz des Tropinonoximchlormethylats. Beim Digeriren des Jodmethylats vom Schmp. 236° mit frisch gefälltem Siberoxyd entsteht eine stark alkalisch reagirende Lösung, welche Silber in sehr beträchtlicher Menge gelöst enthält und dasselbe beim Erwärmen als metallischen Spiegel abscheidet. Beim Kochen dieser Lösung tritt indessen kein Dimethylamin auf. Wird diese Lösung des Tropinonoximmethylammoniumhydroxyds mittels Salzsäure vom Silber befreit und mit Goldchlorwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich das entsprechende Golddoppelsalz als hellgelbe Fällung aus; dieselbe ist in Wasser auch in der Wärme schwer löslich, noch schwerer in Alkohol, leichter in Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gewinnt man das Golddoppelsalz als aus feinen Prismen bestehendes Krystallmehl. Schmp. 182° (unter Zers.).

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 38.78.

Gef. » » 39.09.

Tropinonjodmethylat, $C_8H_{13}NO \cdot CH_3J$.

Da die Einwirkung von Jodmethyl auf Tropinon sehr stürmisch verläuft, so empfiehlt es sich, die Reaction unter Anwendung von Verdünnungsmitteln in der Kälte auszuführen. Folgendes Verfahren erwies sich als vortheilhaft für die Gewinnung grösserer Mengen des Jodmethylats: zur Lösung von 5 g Tropinon in 50 ccm absolutem Alkohol wird ein Ueberschuss von Jodmethyl (etwa 10 g) gegeben; nach eintägigem Stehen in der Kälte ist die alkalische Reaction völlig verschwunden, die Halogenalkylanlagerung also quantitativ verlaufen und das Jodmethylat in ganz reinem Zustand als blendend weisses Krystallmehl ausgeschieden. Dasselbe wird abgesaugt und mit etwas Alkohol ausgewaschen.

Das Tropinonjodmethylat ist in heissem Alkohol schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, in Wasser in der Wärme sehr leicht, kalt schwer löslich, in Aether unlöslich. Aus heisser wässriger Lösung scheidet es sich in kochsalzähnlichen, treppenförmigen, hohlpyramidalen, stark lichtbrechenden Krystallen ab, welche bei 100° nicht an Gewicht verlieren und bei 263—265° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO \cdot CH_3J$.

Procente: J 45.19.

Gef. » » 44.73, 44.81.

Golddoppelsalz des Tropinonchlormethylats. Das Jodmethylat wird durch Digeriren mit frisch gefälltem Chlorsilber in das entsprechende Chlormethylat übergeführt, das mit Goldchlorid

einen eigelben, flockigen Niederschlag giebt, welcher aus verdünnter Salzsäure in farrnkrautartig aneinandergereihten Prismen krystallisirt. In heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer, in Alkohol auch in der Hitze recht schwer löslich. Schmp. 205—206° (unter Zers.).

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$.
Procente: Au 39.96.
Gef. » » 40.20.

Spaltung des Tropinonjodmethylats in Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin.

Das Tropinonjodmethylat erleidet beim Erwärmen mit Alkalien in wässriger Lösung stürmische Zersetzung unter Entwicklung von Dimethylamin; bei Anwendung von kaustischen Alkalien (auch von Barythydrat) ist es nicht möglich, den als Reactionsproduct gebildeten Dihydrobenzaldehyd in beträchtlicher Menge zu isoliren, da er infolge einer Polymerisation oder Condensation alsbald sich in eine gelbbraun gefärbte, feste, wasserunlösliche Substanz verwandelt. Lässt man hingegen in eine siedende Lösung von kohlensaurem Natron eine heisse wässrige Lösung von Tropinonjodmethylat langsam eintropfen, so gelingt es, den Aldehyd in recht guter Ausbeute durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Ausäthern zu isoliren. Für noch empfehlenswerther halte ich folgendes Verfahren:

Die concentrirte wässrige Lösung von Tropinonjodmethylat wird mit frisch gefälltem Silberoxyd in der Kälte digerirt und dann vom Silberniederschlag abfiltrirt. Die nunmehr stark alkalisch reagirende Lösung enthält das Tropinonmethylammoniumhydroxyd, welches sich beim Aufkochen entsprechend der Gleichung:

$$C_8H_{13}NO \cdot CH_3OH = C_7H_8O + NH(CH_3)_2 + H_2O$$

glatt in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd spaltet. (Ausbeute an Aldehyd über 80 pCt. der theoretischen Menge).

Zur sicheren Identificirung wurde das Amin in sein platinchlorwasserstoffsaures Salz übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in langen, orangerothen Prismen mit häufigen Zwillingsbildungen krystallisirte; Schmp. 207° (unter Zers.).

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dimethylaminplatindoppelsalzes.

Analyse: Ber. für $PtCl_4[NH(CH_3)_2 \cdot HCl]_2$.
Procente: Pt 39.00.
Gef. » » 38.82.

Das stickstofffreie Spaltungsproduct, welches den für Dihydrobenzaldehyd charakteristischen, ungemein stechenden und zugleich an Bittermandelöl erinnernden Geruch zeigte, habe ich mit einem nach

der Vorschrift von Eichengrün und Einhorn[1]) aus Anhydroecgonindibromid bereiteten Präparate verglichen, ohne irgend eine Abweichung von den Angaben dieser Autoren zu finden. Der aus Tropinon entstehende Dihydrobenzaldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, röthet eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung, ist gegen Permanganat völlig unbeständig und reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung (Unterschied von Benzaldehyd). Er siedet nicht ohne Zersetzung bei 170°.

Der Beschreibung von Eichengrün und Einhorn habe ich nur hinzuzufügen, dass der Dihydrobenzaldehyd in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure beträchtlich leichter löslich ist[2]).

Zum Zweck der Analyse habe ich den Aldehyd in das von Eichengrün und Einhorn genau untersuchte Phenylhydrazon übergeführt, welches allerdings nur recht schwierig in gut krystallisirtem, analysenreinen Zustand zu erhalten ist; das zweimal aus möglichst wenig Alkohol unter Lichtabschluss umkrystallisirte, feine gelbe Nädelchen bildende Hydrazon schmolz bei 125° (Schmelzp. nach Eichengrün und Einhorn 127—128°). Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dihydrobenzylidenphenylhydrazons.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

Procente: C 78.78, H 7.07, N 14.14.

Gef. » » 78.65, » 7.23, » 14.36.

Mit der Fortsetzung der Untersuchung des Tropinons und der Darstellung anderer Ketone der Tropingruppe mittels des oben beschriebenen Verfahrens bin ich beschäftigt; ich erlaube mir daher die Bitte an die Fachgenossen, mir dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.

---

73. N. Zelinsky und M. Rudsky: Synthetische Versuche in der Pentamethylenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Im Anfang des vorigen Jahres[3]) hatte der Eine von uns mitgetheilt, dass Dimethyladipinsäuren sich, wie nach früheren Beobachtungen[4]) zu erwarten war, leicht in ein cyklisches Keton und letzteres in den zugehörigen Alkohol überführen lassen. Seit einiger Zeit ist

[1]) Diese Berichte 23, 2880.

[2]) Die nämliche Eigenschaft kommt nach Ladenburg dem Propylen ($C_7H_{10}O$) zu (Ann. d. Chem. 217, 139).

[3]) Diese Berichte 28, 780.

[4]) Diese Berichte 24, 4002; Journ. d. russ. chem. Ges. 1894, 613.

es gelungen, auch den entsprechenden Kohlenwasserstoff, Dimethylpentamethylen[1]), in reinem Zustande zu gewinnen, und wollen wir in Folgendem unsere Versuche näher beschreiben.

Die symm. Dimethyladipinsäuren (50 g) wurden in kleinen Portionen mit der doppelten Menge Calciumhydroxyd der Destillation unterworfen. Die erhaltenen Destillate ergaben nach sorgfältiger Fractionirung 16 g des bei 145—147° siedenden analysenreinen Ketons.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O$.

Procente: C 75.00, H 10.71.
Gef. » » 74.94, » 10.73.

Das spec. Gew. $d_4^{22°} = 0.8934$.

Dieses Keton ist leicht löslich in Alkohol, sowie in Aether, fast unlöslich in Wasser, und giebt mit saurem schwefligsaurem Natron keine Verbindung. Analog verhalten sich auch das Dimethylhexamethylenketon[2]), das Trimethylhexamethylenketon[3]) und das Diäthylhexamethylenketon[4]), über welche vorläufige Mittheilungen schon erschienen sind. Da die letztere Eigenschaft seiner Zeit dort nicht erwähnt worden ist, so sei dieselbe hiermit nachgetragen.

Das Keton wurde in üblicher Weise in ätherischer Lösung unter Wasserzusatz mit Natrium reducirt und dabei 12 g des Alkohols erhalten, der bei 154° (744 mm Druck) siedete.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O$.

Procente: C 73.68, H 12.28.
Gef. » » 73.61, » 12.00.

Der Dimethylpentamethylenalkohol ist in Aether und Alkohol leicht löslich und mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Das spec. Gew. beträgt d (0°) = 0.9224.

Der Alkohol wurde bei 100° mit einem Ueberschuss von conc. Jodwasserstoffsäure (1.96) erhitzt und dabei 16 g des Jodids erhalten, das bei gewöhnlichem Druck sich nicht ohne Zersetzung destilliren liess.

Versuche, das Jodid in alkoholischer Lösung in der Kälte mit Zink und Salzsäure in den Kohlenwasserstoff überzuführen, ergaben wenig befriedigende Resultate, dagegen konnte man leicht zum Ziele gelangen durch sechsstündiges Erhitzen des Jodids mit dem zehnfachen Volumen Jodwasserstoffsäure (1.96) auf 220°.

Das Reactionsproduct — ein helles, leichtes Oel — wurde in üblicher Weise mit Alkali und Säuren (conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure) gewaschen, getrocknet und über Natrium fractionirt:

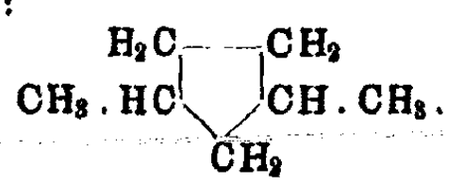
---

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 1895, 448.
[2]) Diese Berichte 28, 781.
[3]) Diese Berichte 28, 2945.
[4]) Diese Berichte 28, 1342.

I.	— 92°	— 0.3 g	bei 743 mm Druck.
II.	92— 94°	— 3 g	
III.	94—100°	— 0.5 g	
IV.	100—220°	— 0.6 g	
V.	220—250°	— 0.8 g	

Die Hauptfraction II ging bei nochmaliger Fractionirung fast vollständig bei 93° über. Der Kohlenwasserstoff Dimethylpentamethylen ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit reinem Petroleumgeruch, siedet bei 93° (743 mm) und hat ein spec. Gew. $d_{4°}^{20°} = 0.7543$.

Der Entstehung nach hat das Dimethylpentamethylen die nachstehende Constitution:



Die Dampfdichte (Victor Meyer'sche Methode) ergab 3.54, während die Theorie für C_7H_{14} 3.39 verlangt.

Mit Hülfe des Abbé'schen Refractometers wurde der Brechungsindex $n = 1.4130$ bei 20° gefunden. Daraus berechnet sich das Molekularbrechungsvermögen zu 32.38 nach der Lorentz'schen Formel, während die theoretisch berechnete Molekularrefraction für den gesättigten Kohlenwasserstoff C_7H_{14} 32.22 beträgt.

Bromdämpfe färben den Kohlenwasserstoff augenblicklich. Durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid bildet sich ziemlich leicht ein krystallinisches Bromirungsproduct; über die chemische Natur dieses Bromids hoffe ich bald Näheres mitzutheilen.

Setzt man einige Tropfen des Kohlenwasserstoffs zu rauchender (schwach gelblich gefärbter) Salpetersäure zu, so lösen sie sich unter starker Wärmeentwicklung in derselben beim Schütteln auf. Dieses Verhalten des Pentamethylen-Kohlenwasserstoffs unterscheidet denselben wesentlich von den synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffen der Hexamethylenreihe, indem letztere der Einwirkung rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einen grösseren Widerstand entgegensetzen und nur sehr langsam oxydirt werden. Somit ist es nach dieser Beobachtung sehr wahrscheinlich, dass der Pentamethylenring weniger beständig ist, als der analoge Hexamethylenring.

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

Sitzung vom 24. Februar 1896.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt dann mit, dass die chemische Gesellschaft den Verlust eines langjährigen Mitgliedes, des

Dr. Rudolf Benedikt,

Professor an der technischen Hochschule zu Wien, zu beklagen habe, welcher am 6. Februar d. J., noch im besten Mannesalter, einem plötzlich hervorgetretenen carcinomatösen Leiden erlegen sei.

Rudolf Benedikt wurde am 5. Juli 1852 zu Döbling bei Wien geboren. Nach frühzeitiger Beendigung seines chemischen Studiums in Wien, Berlin und Heidelberg kehrte er 1872 nach Wien zurück, und wurde am dortigen Polytechnicum nach einander Assistent bei Pohl und Hlasiwetz und dann, nach Hlasiwetz' Tode, von 1876 an, Adjunct unter Weselsky und Bauer. 1890 wurde er zum ausserordentlichen, 1894 auch zum ordentlichen Professor und zugleich zum Vorsteher desselben analytischen Laboratoriums ernannt, an welchem er schon so lange gewirkt hatte.

Benedikt hat seine Arbeiten aus den Jahren 1873—1879 in unsern »Berichten« veröffentlicht; die späteren Abhandlungen sind wie die der meisten österreichischen Chemiker seit Begründung der »Monatshefte der Chemie«, in diesen erschienen; eine Anzahl ausführlicherer Arbeiten sind auch in den »Annalen der Chemie« und Aufsätze mehr technischen Interesses in der »Chemiker-Zeitung« niedergelegt.

Die ersten Arbeiten Benedikt's liegen auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen und knüpfen vielfach an die Arbeiten von Hlasiwetz und von Weselsky an, mehrere derselben sind gemeinsam mit Letzterem veröffentlicht worden. Aus dieser Zeit sind Arbeiten über verschiedene Substitutionsproducte von Phenolen, nament-

lich auch über die mittels salpetriger Säure entstehenden Phenolfarbstoffe, über Morin und Maclurin, sowie besonders über die Bromoxylverbindungen der Phenole von Interesse, jener eigenthümlichen Verbindungsklasse, die Stenhouse aufgefunden hatte und die Benedikt wesentlich erweitert und aufgeklärt hat, wenn auch erst die Arbeiten von Zincke in Verbindung mit den neueren Anschauungen über den aufgelösten Benzolkern die Frage zu einem vorläufigen Abschluss gebracht haben.

Diese Arbeiten standen vielfach in Beziehung zu den organischen Farbstoffen, welche einen Theil von Benedikt's Unterrichtsgebiet ausmachten. Dieser Lehrthätigkeit entstammt auch seine von der Société industrielle de Mulhouse preisgekrönte Arbeit: »Zur Kenntniss der Türkischrothöle«, sowie ein kurzes, übersichtlich geschriebenes Werkchen: »Die künstlichen Farbstoffe (Theerfarben)«. [1883].

Später hat sich Benedikt die Untersuchung der Fette und Wachsarten zur Aufgabe gestellt und letztere durch eine lange Reihe von Jahren bis an sein Lebensende verfolgt. Zahlreiche eigene Arbeiten, sowie von ihm beeinflusste oder gemeinsam mit seinen Schülern v. Hübl, Szigmondy, Ulzer, Stracke u. A. ausgeführte sind das Ergebniss dieser Forschungen. Dabei richtete er sein Augenmerk namentlich auf die Auffindung und Verbesserung solcher analytischer Methoden, welche sowohl zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der Einzelsubstanzen, mit deren Gemischen man es in technisch oder natürlich vorliegenden Fetten und Wachsen fast immer zu thun hat, als auch zur Aufklärung ihrer Constitution dienen können. Eine Anzahl werthvoller Methoden, wie z. B. die Aufsuchung der Acetylzahl, der Säure-, der Aetherzahl u. A., rühren von ihm her oder stammen, wie v. Hübl's Jodzahl, aus seinem Laboratorium.

Diese Lebensarbeit hat Benedikt in einem werthvollen Lehrbuch: »Analyse der Fette und Wachse« niedergelegt, welches 1892 in 2. Auflage erschienen und auch ins Englische übersetzt worden ist. Die Bearbeitung einer dritten Auflage dieses Werkes hat ihn bis zu seinem Lebensende beschäftigt.

Wenn wir uns heute in dieser schwierigen Gruppe natürlicher Verbindungen eines bis zu einem gewissen Grade abgeschlossenen Systems der Untersuchung erfreuen, so gebührt daran der ausdauernden Thätigkeit und gewissenhaften Forschung Benedikt's ein nicht unbedeutender Theil des Verdienstes.

So wurde denn Benedikt auf diesem Gebiete auch von den Technikern anerkannt und von ihnen vielfach, auch im Auslande, zu Berathungen und Begutachtungen herangezogen.

Augenscheinlich lag es in Benedikt's Absicht, in ähnlicher Weise wie bezüglich der Fette und Wachse auch der Untersuchung

der ätherischen Oele, der Harze und Hölzer näher zu treten. Die ersten Schritte auf diesem Wege war es ihm noch zu thun vergönnt, die Weiterführung dieser Arbeit hat sein leider zu früh erfolgter Tod verhindert.

Die Anwesenden erheben sich von den Sitzen, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren.

Der Vorsitzende begrüsst sodann das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. J. M. Klimont, aus Wien.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Holde, Dr. D., Berlin;
Hess, Edgar, Rostock;
Lauffer, H., Göttingen;
Kaufmann, Ludwig, Würzburg;
Timieniecki, K. von, Charlottenburg;
Feilmann, E.,
Benda, L.,
Goldberger, A. von, } Zürich;
Haller, R.,
Rötheli, E.,
Sandmeyer, Dr.,
Ruppel, Dr., } Marburg;
Scriba, H.,
Weilandt, H., } Heidelberg;
Wiglow, H.,
Bourgeois, Dr. E., Lüttich;
Auer, C., Basel;
List, E., Berlin;
Parry, E. J., London.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Riedel, Frank A., Neue Promenade 5,
Voigtländer-Tetzner, Walther, Theaterpromenade 12,
Mjöen, Dr. J. Alfred, Karlstr. 77,
} Braunschweig (durch H. Beckurts u. J. Troeger);

Gerngross, Ludwig,
Donat, Heinrich,
Tagliani, Rinaldo,
Schwab, Otto,
Welsch, Ignaz,
Levinger, Bruno,
Schlumberger, Alb.,
} Chem. Labor. der Technischen Hochschule, München (durch W. von Miller und J. Plöchl);

Lawrence, William T., Gerhardstr. 16 II,
Hübner, Friedrich,
Rohrmann, Erich,
Schellhorn, Bernhard,
Kalantarjanz, Anuschawan, N., Elsasserstrasse 26,
Lorenz, Henry F., SW., Grossbeerenstr. 30 II,
} NW., Georgenstrasse 35, } Berlin (durch C. D. Harries und O. Bromberg),

Heinig, Albert, Bohnenstrasse 9, Hannover (durch R. Behrend und Fr. Schiele);

Kettner, Arthur, Schiffsleutgasse 7,
Breslauer, Adolf, Sternwartstr. 3,
Darapsky, August, Freygasse 2,
Weber, Ludwig, Zabernerring 7,
} Strassburg i. E. (durch R. Fittig und E. Erlenmeyer);

Degner, Dr. Otto, Hölderlinstrasse 63,
Rohrer, Dr. Rudolf, Keplerstrasse 9,
} Tübingen (durch H. v. Pechmann und O. Unger);

Boguski, J. J. von, 33 Chlodna, Warschau (durch Br. Znatowicz und W. Leppert);

Hardin, Dr. Demetrius, Chem. Labor. des Technischen Instituts, St. Petersburg (durch W. Tiesenholt und L. Jawein).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

770. British Museum (Natural history). An introduction of the study of rocks. 1895 (London).
771. Meyer, Lothar. Die modernen Theorien der Chemie. 6. Aufl. I. Buch: Die Atome und ihre Eigenschaften. Breslau 1896.
772. Ahrens, Felix B. Handbuch der Elektrochemie. Stuttgart 1896.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Felix B. Ahrens. I. Band, Heft 1: Die Metallcarbide und ihre Verwendung; von Felix B. Ahrens. Stuttgart 1896.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

74. Charles H. Herty: Ueber gemischte Haloïde des Platins und Kaliums.

(Eingegangen am 30. December.)

Durch Vermischen wässriger Lösungen von Platinchlorid und Kaliumbromid erhielt Pitkin[1]) eine Substanz, welcher er die Formel $PtCl_4$, 2 KBr oder $K_2PtCl_4Br_2$ zuertheilte. Später[2]) kündigte er die Darstellung der Körper der folgenden Reihe an: K_2PtCl_5Br, $K_2PtCl_4Br_2$, $K_2PtCl_3Br_3$, $K_2PtCl_2Br_4$ und $K_2PtClBr_5$. Diese Verbindungen wurden dargestellt durch Auflösen bestimmter Mengen von Kaliumplatinchlorid und Kaliumplatinbromid in Wasser und Auskrystallisirenlassen. Als Beweis für das Vorliegen chemischer Individuen berief er sich auf die Thatsache, dass, wenn man mehrere auf einander folgende Krystallisationen aus den verschiedenen Lösungen gewinnt, diese sich mit den ersten Krystallausscheidungen identisch erweisen. Dieser Thatbestand war einzig und allein auf Platinbestimmungen basirt.

Vor Kurzem[3]) habe ich gezeigt, dass die Doppelhaloïde von Blei und Kalium, sowie von Antimon und Kalium, welche mehr als ein Halogen enthalten, isomorphe Mischungen von Doppelhaloïden darstellen, welche nur je ein Halogen enthalten. Es erschien daher wünschenswerth, die Arbeit von Pitkin zu wiederholen und festzustellen, ob die Resultate, auf welche er seine Ansicht gründet, correct sind. Ich will gleich im Voraus bemerken, dass seine gesammten analytischen Resultate ungenau und nicht zweckentsprechend sind.

Pitkin bestimmte das Platin durch Erhitzen der Substanzen mit Oxalsäure. In der folgenden Untersuchung wurden die Substanzen durch Reduction im Wasserstoffstrom analysirt. Die angewandte Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure ergab bei der Elektrolyse 0.08956 g Platin im Cubikcentimeter.

Wenn die von Pitkin erhaltenen Substanzen wirkliche chemische Verbindungen waren, so konnte man mit Recht voraussetzen, dass sie sich wenigstens unter einigen geringen Veränderungen in den ursprünglichen Verhältnissen der angewandten Substanzen und in ihrer Darstellungsweise von Neuem würden gewinnen lassen. Um diesen Punkt zu prüfen, wurden vier Lösungen bereitet, bei deren Herstellung für jede die gleiche Menge Wasser und Platinlösung angewandt wurde. Zu einer dieser Lösungen wurde eine bestimmte Menge Kaliumbromid

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 1, 472. [2]) Ebenda 2, 196.
[3]) Americ. Chem. Journ. 15, 81 und 16, 490.

zugesetzt, während bei den drei übrigen beliebig gewählte Antheile des Kaliumbromids durch die äquivalenten Mengen Kaliumchlorid ersetzt wurden. Die thatsächlich angewandten Mengen waren die folgenden:

	H_2PtCl_6-Lösung	Wasser	Kaliumbromid	Kaliumchlorid
A	12.99 ccm	57.00 ccm	1.404 g	—
B	12.99 »	57.00 »	1.200 »	0.1278 g
C	12.99 »	57.00 »	1.000 »	0.2531 »
D	12.99 »	57.00 »	0.800 »	0.3784 »

Die unter A angegebenen Mengenverhältnisse stellen die von Pitkin zur Darstellung des Salzes $K_2PtCl_4Br_2$ angewandten Quantitäten dar. Beim Vermischen der Lösungen bildete sich in jedem Falle anfänglich eine kleine Menge eines hellgelben Niederschlages, beim Kochen am Rückflusskühler lösten sich die Fällungen alle wieder auf, indem die Lösungen sich gleichzeitig dunkelroth färbten. Nach dem Abkühlen schieden sich aus jeder Lösung glänzende, rothe, octaedrische Krystalle ab; die Farbe derselben wurde von A nach D hin immer heller. Die Analysen ergaben:

	Ber. für $K_2PtCl_4Br_2$	A	B	C	D	Ber. für K_2PtCl_5Br
Pt pCt.	33.89	34.93	35.90	36.46	37.07	36.74
Cl »	24.67	27.93	31.10	33.60	35.14	33.43
Br »	27.82	22.59	17.50	13.97	11.75	15.08
Atom-Verhältn. Pt : (Cl + Br)		1 : 5.97	1 : 5.95	1 : 6.00	1 : 5.98	

Aus diesen Resultaten geht deutlich hervor, dass hier vier Substanzen dargestellt worden sind, von denen jede in ihrer Zusammensetzung von den beiden ihr zunächst stehenden Gliedern der von Pitkin beschriebenen Reihe abweicht. Ferner steht die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Krystalle nahezu in Uebereinstimmung mit der Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Lösungen, aus welchen sie sich abscheiden; dennoch ist das atomistische Verhältniss von Platin zu Chlor und Brom in allen vier Substanzen in praxi 1 : 6, was eine nothwendige Vorbedingung wäre, wenn man annähme, dass hier isomorphe Mischungen von K_2PtCl_6 und K_2PtBr_6 vorliegen.

Um den Charakter von auf einander folgenden Krystallausscheidungen festzustellen, wurden die Mutterlaugen der ersten Krystallisationen ungefähr auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft und dann der Krystallisation überlassen. Diese Krystalle wurden als A', B', C', D' bezeichnet.

Die Mutterlaugen derselben gaben beim freiwilligen Verdunsten eine dritte Reihe von Krystallausscheidungen von dunklerer Farbe als die vorhergehenden. Diese wurden mit der Bezeichnung A", B", C", D" versehen.

Die Analysen der drei auf einander folgenden Krystallernten aus jeder der vier Lösungen ergaben die folgenden Zahlen:

	Pt pCt.	Cl pCt.	Br pCt.	Atom-Verhältniss Pt : (Cl + Br)
A	34.93	27.93	22.59	1 : 5.97
A'	33.48	25.37	26.26	1 : 6.08
A"	32.76	20.53	33.14	1 : 5.91
B	35.90	31.10	17.50	1 : 5.95
B'	34.10	26.14	25.58	1 : 6.04
B"	32.88	22.30	31.36	1 : 6.05
C	36.46	33.60	13.97	1 : 6.00
C'	35.27	28.30	22.25	1 : 5.95
C"	34.35	26.44	24.21	1 : 5.95
D	37.07	35.14	11.75	1 : 5.98
D'	36.10	31.63	17.09	1 : 5.97
D"	35.09	28.01	22.20	1 : 5.93

Die aufeinander folgenden Krystallausscheidungen zeigen in jedem der obigen vier Fälle eine Abnahme in den Mengen der weniger löslichen Kaliumplatinchloride und eine Zunahme der löslicheren Platinbromide.

Pitkin stützte sich auf analytische Daten, in welchen keine Rücksicht genommen wurde auf Schwankungen von 0.5 pCt. und in einem Falle sogar von 1.0 pCt. im Platingehalt verschiedener Substanzen. Dieselben wurden vielmehr für identisch angesehen. Eine Prüfung der obigen Tabelle zeigt, dass eine solche Annahme irrig ist.

Meine nächste Aufgabe war die, die Wirkung von Umkrystallisationen auf die Substanzen zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde eine grössere Menge von A in heissem Wasser gelöst. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, welche den Krystallen A sehr ähnlich sahen und durch X bezeichnet wurden.

Im Folgenden sind die analytischen Resultate von A und X neben einander gestellt.

	Pt pCt.	Cl pCt.	Br pCt.
A	34.93	27.93	22.59.
X	35.48	29.96	18.80.

Durch Umkrystallisiren der ersten Krystalle wurde also eine Substanz erhalten, welche reicher war an dem unlöslicheren Chloroplatinat. Ein solches Verhalten musste man bei einer isomorphen

Mischung zweier in ihrem Löslichkeitsgrade von einander verschiedener Substanzen erwarten.

Ein weiterer Beweis für die gemischte Natur der Substanzen wurde gewonnen durch Behandeln von X mit einer zur vollständigen Lösung gänzlich ungenügenden Menge Wasser und mehrtägiges Schütteln. Nachdem sich der ungelöste Niederschlag abgesetzt hatte, zeigte es sich, dass an Stelle des bei Beginn des Versuchs vorhandenen homogenen Pulvers zwei verschiedene Schichten deutlich zu erkennen waren, eine dunkelrothe, welche der ursprünglichen Substanz entsprach, und eine von hellgelber Farbe, welche dem Kaliumplatinchlorid sehr ähnlich sah. Das Wasser hatte also das löslichere dunkelrothe Bromid in grösserer Menge aufgelöst als das weniger lösliche gelbe Chlorid. Die Analyse bestätigte diese Anschauung. Der ungelöste, mit Y bezeichnete Rückstand wurde vollständig getrocknet und innig durchgemischt. Seine Analyse ergab verglichen mit derjenigen der ursprünglichen Substanz X folgende Werthe.

	Pt pCt.	Cl pCt.	Br pCt.
X	35.48	29.96	18.80.
Y	35.87	30.98	17.80.

Nach all diesen angeführten Beweisen scheint es mir kaum noch einem Zweifel zu unterliegen, dass in der von Pitkin dargestellten Reihe von Substanzen isomorphe Mischungen und nicht wirkliche chemische Verbindungen vorliegen.

---

75. George P. Jaubert:
Beiträge zur Nomenclatur der Farbstoffe der Phenazinreihe.

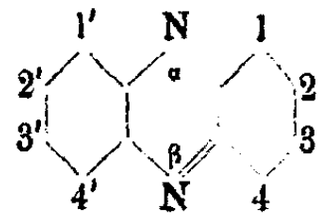
(IV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einiger Zeit theilte ich an dieser Stelle[1]) die Syntèse verschiedener Safraninabkömmlinge mit. — Beim Ausarbeiten de ganzen Gebietes ist die Anzahl dieser Phenazinderivate in der Veise gewachsen, dass ich, die Nomenclatur betreffend, auf Schwirigkeiten gestossen bin. Was bedeuten die Ausdrücke: Eurhodin, Safranin, Indulin, Mauveïn u. s. w.? Wie können wir den einen von dem anderen Farbstoff unterscheiden? Bestimmt wissen wir nur dass alle diese Farbstoffe das Phenazin als Muttersubstanz enthalten, dass ausserdem ein fester Zusammenhang zwischen denselben exstirt. Wie werden wir diese Phenazinderivate formuliren und diesen Zusammenhang deutlich hervortreten lassen?

[1]) Diese Berichte 28, 270, 508, 1573.

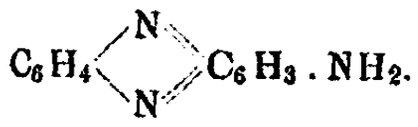
Vor Allem möchte ich für den Phenazinkern dieser Farbstoffe die Numerirung vorschlagen, welche neulich Graebe[1]) für das Acridin angewendet hat, nämlich:



Ferner werde ich die beiden Stickstoffatome mit den griechischen Buchstaben α und β bezeichnen. — Wie wir gleich sehen werden, spielt der α-Stickstoff in den Indulinfarbstoffen dieselbe Rolle wie der Methankohlenstoff in den Derivaten des Triphenylmethans.

Die Phenazinderivate lassen sich leicht in zwei Klassen trennen, nämlich die Eurhodine und die Induline.

I. Die Eurhodine, Körper mit einer orthochinoïden Bindung von folgender Constitution:



II. Die Induline, Körper mit einer parachinoïden Bindung von folgender Form:



Wie ich schon früher erwähnt habe[2]), sind die einfachsten Repräsentanten der Eurhodine und Induline isomere Körper.

Diese Formeln erklären sehr gut das verschiedene Verhalten beider Farbstoffklassen, insbesondere die stärkere Basicität der Eurhodine den Indulinen gegenüber, und ferner die Diazotirbarkeit der Eurhodine und die Nichtdiazotirbarkeit der Induline.

Die alte Eintheilung in Mauveïne und Safranine fällt fort; wie gesagt[3]) sind die Mauveïne als Safranine und die Safranine als Aminoderivate der Induline aufzufassen.

I. Eurhodine. — Orthochinoïde Derivate.

Die Muttersubstanz dieser Gruppe (siehe beistehende Tabelle) ist das einfachste Eurhodin oder Aminophenazin mit basischem Charakter, diazotirbar u. s. w. Wird in diesem Derivat die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht das einfachste Eurhodol oder Oxyphenazin, ein Körper mit ausgeprägtem phenolartigen Charakter. Wird in das Eurhodin in die Parastellung zum α-Stickstoff eine Amino-

---

[1]) Diese Berichte 27, 3066. [2]) Diese Berichte 28, 1585.
[3]) Diese Berichte 28, 1584.

gruppe eingeführt[1]), so entsteht das Aminoeurhodin (Phenylenroth), ein Körper, der zwei Mal diazotirbar ist und mit starkem basischen Charakter, dessen Dimethylderivat unter dem Namen »Neutralviolet« (Cassella) in den Handel kommt. Beim Ersetzen der einen Aminogruppe gegen Hydroxyl erhält man das Oxyeurhodin, beim Ersetzen beider Aminogruppen gegen Hydroxyl das Oxyeurhodol.

II. Induline. — Parachinoïde Derivate.

Die Muttersubstanz der ganzen Gruppe ist das vorläufig noch nicht dargestellte einfachste Indulin (siehe beistehende Tabelle). Körper mit basischem Charakter, jedoch wegen der wenig basischen Iminogruppe und der sauren β-Iminogruppe des Hydrophenazinkerns weniger basisch wie das isomere Eurhodin. Die Induline, wenigstens bei den zur Zeit bekannten Derivaten, sind nicht diazotirbar. Durch Ersetzen der Iminogruppe des Indulins gegen Sauerstoff erhält man das einfachste Indulon[2]), einen Körper mit schwachem basischen Charakter. (Das Phenoindulon oder Safranon löst sich nämlich in Mineralsäuren, wird aber durch Zugabe von Natriumacetat vollständig niedergeschlagen.) Die Indulone, wie die Indophenole, enthalten sehr wahrscheinlich den Sauerstoff als Chinongruppe.

Wird in diesen einfachsten Derivaten der Azinwasserstoff durch CH_3, C_2H_5, C_6H_5, $C_{10}H_7$ u. s. w. ersetzt, so erhält man eine ganze Reihe von Farbkörpern, welche zum Theil schon dargestellt worden sind. Um diese Substitutionen in der Azingruppe von denjenigen in der Iminogruppe (bei den Indulinen) oder in der Imino- und Aminogruppe (bei den Safraninen) zu unterscheiden, werde ich, dem Wittschen Phenosafranin ähnlich, für die Substitution in der Azingruppe die Präfixe: Metho, Aetho, Pheno, α- und β-Naphto u. s. w., für die Substitution in den Imino- und Aminogruppen dagegen die gebräuchlichen Benennungen: Methyl, Aethyl, Phenyl u. s. w. anwenden. Demgemäss wird das Aposafranin Phenoindulin und das Safranon Phenoindulon heissen.

Wird im einfachsten Indulin eine Aminogruppe in die Parastellung zum α-Stickstoff eingeführt, so erhält man das einfachst denkbare Safranin. Die Safranine sind Körper mit starkem basischen Charakter und geben eine Monodiazoverbindung. Wird die Iminogruppe des Safranins durch Sauerstoff ersetzt, so entsteht das Aminoindulon, ein Körper mit basischem Charakter. Das Amino-

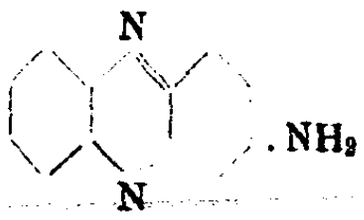
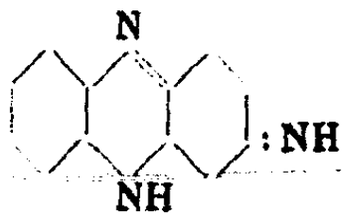
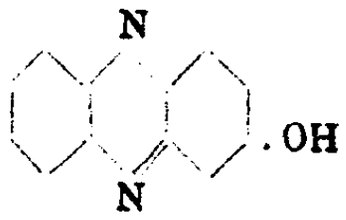
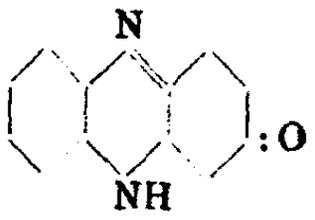
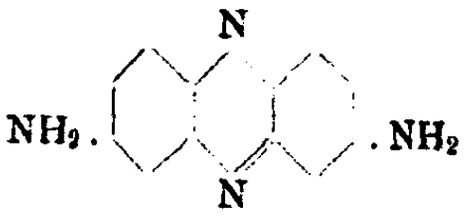
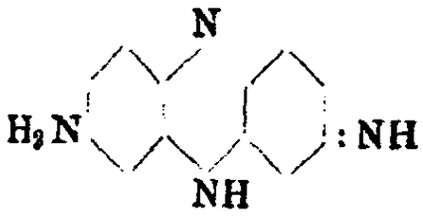
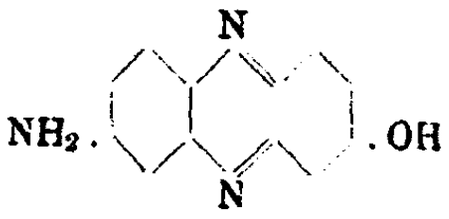
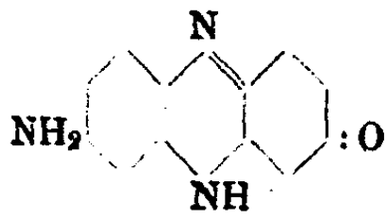
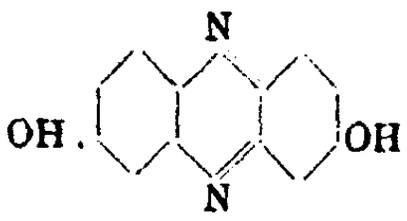
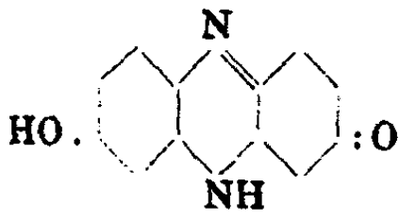
---

[1]) Betreffend die Substitution im Phenazinkern, so erfolgt dieselbe selbstverständlich stets in der *p*-Stellung zum α-Stickstoff. Substitutionen in andere Stellungen haben für die Safranintheorie (wie beim Triphenylmethankern für die Rosanilintheorie) vorläufig kein Interesse.

[2]) Warum, nach Fischer und Hepp, Indon? Naturgemäss giebt Indulin ein Indulon.

phenoindulon (Aposafraninon) giebt ein krystallisirtes salzsaures Salz und eine blaue Diazoverbindung[1]).

Wird die Aminogruppe des Aminoindulons durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht das Oxyindulon oder Safranol, ein Körper mit ausgeprägtem phenolartigem Charakter, welcher einsäurige Salze bildet. Verschiedene Glieder dieser Klasse sind bereits, wie das Aetho-, Pheno-, α- und β-Naphtosafranol, dargestellt[2]).

Eurhodine:	Induline:
	
Eurhodin	Indulin
	
Eurhodol	Indulon
	
Aminoeurhodin (Phenylenroth)	Aminoindulin (Safranin)
	
Aminoeurhodol	Aminoindulon
	
Oxyeurhodol	Oxyindulon (Safranol).

Es sei mir noch gestattet, auf die Analogie zwischen Malachitgrün und *p*-Rosanilin, Indulin und Safranin hinzudeuten.

---

[1]) Diese Berichte **28**, 270.

[2]) George F. Jaubert, Compt. rend. **121**, 947; Chem.-Ztg. Jan. 1896.

Wird im frei bleibenden Benzolkern des grünen Farbstoffes aus Diaminotriphenylmethan (unmethylirtes Malachitgrün) in die Parastellung zum Methankohlenstoff eine Aminogruppe eingeführt, so entsteht das *p*-Rosanilin. Wird diese Aminogruppe in irgend eine andere beliebige, z. B. *o*- oder *m*-Stellung eingeführt, so entstehen Farbstoffe, welche mit dem *p*-Rosanilin nichts Gemeinschaftliches haben. Dasselbe gilt für die Bildung von Safranin aus Indulin. Die Einführung einer Aminogruppe in den Indulinkern ergiebt ein Safranin nur in dem Fall, wo der Eintritt in die *p*-Stellung zum *a*-Stickstoff erfolgt.

Die Safranine sind also als einfache Induline zu betrachten. Der *β*-substituirte Stickstoff hat hier wohl hauptsächlich die Wirkung, das Molekül zu befestigen (wie die Schwefel- und Sauerstoffatome, beim Methylen- oder Nilblau), und daher die sonst den Indaminen eigene Spaltbarkeit durch Säuren aufzuheben.

Paris, December 1895.

Laboratoire de M. Friedel à la Sorbonne.

---

76. E. Beckmann und H. Eickelberg: Zur Kenntniss der Menthone, Ueberführung in Thymol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Univ.-Labor. für angew. Chemie zu Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Dibrommenthon.

Im Anschluss an Versuche, welche von H. Mehrländer und dem Einen von uns [1]) ausgeführt sind, haben wir das Verhalten der Menthone gegenüber Brom auf's Neue studirt.

Dabei hat sich ergeben, dass durch Auflösungen von 1 Mol. Links- bezw. Rechts-Menthon in der 4fachen Gewichtsmenge Chloroform bereits bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Brom schnell entfärbt werden. Wird hierauf mit Aether verdünnt und mit Sodalösung gewaschen, so hinterbleibt nach dem Verdunsten ein rothbraunes Oel, welches in kurzer Zeit an der Luft unter ständiger Entwickelung von Bromwasserstoff kleine Krystallnadeln abzuscheiden beginnt, die sich mit der Zeit in dem Maasse vermehren, dass die Ausbeute die Menge des angewandten Menthons übertrifft. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird ein farbloses, luftbeständiges, bei 79—80° schmelzendes Präparat gewonnen, welches nicht sauer reagirt und nicht in Wasser, dagegen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

[1]) Ann. d. Chem. 289, 376.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}Br_2O$.

Ber. Procente: C 38.46, H 5.12, Br. 51.28.
Gef. » » 38.50, » 5.19, » 51.20, 51.17

Die Drehung beträgt für das aus Links- oder Rechts-Menthon erhaltene Dibrommenthon in einer 3.05procentigen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff: $[\alpha]_D = +199.4^0$.

Das anfänglich rothbraune Oel, in welchem früher 3 Atome Brom pro Molekül gefunden wurden, scheint sich zurückzubilden, wenn in eine ätherische Lösung des Dibrommenthons gasförmige Bromwasserstoffsäure eingeleitet wird. Wenigstens wird auch hierbei ein rothbraunes Oel erhalten, welches beim Stehen an der Luft wie das obige Präparat immer weitere Krystalle des Dibrommenthons unter Abspaltung von Bromwasserstoff liefert.

Bringt man nur 1 Mol. Brom mit 1 Mol. Menthon zur Reaction, so bleibt ein Theil des Menthons unverändert. Aus dem erhaltenen gelblichen Oel hinterbleibt nach dem Abtreiben des Menthons mit Wasserdämpfen das beschriebene Dibrommenthon.

Regenerirung von Menthon.

Auf das Dibrommenthon wirkt Zinkstaub bei Gegenwart von Alkohol nicht ein. Demnach sind die Bromatome nicht an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden.

Zinkstaub und Eisessig regenerirt bei Zimmertemperatur Menthon, welches durch die Semicarbazonverbindung [1]) identificirt wurde.

Behandlung des Dibrommenthons mit Hydroxylamin.

Lässt man auf 1 Mol. Dibrommenthon in 90procentigem Alkohol 1.3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, verdünnt sodann mit Wasser und extrahirt mit Aether, so hinterlässt dieser beim Abdunsten ein dickflüssiges Oel, welches auf Zusatz von Aether-Petroläther festes Oxim ausscheidet, während der grösste Theil ölig bleibt. Das mit Petroläther gewaschene Präparat schmilzt bei 136—137° und entspricht in der Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{16}Br(OH) = NOH$.

Ber. Procente: C 45.45, H 6.82, Br 30.30, N 5.30.
Gef. » » 45.35, » 6.90. » 30.27, » 5.20.

Die leichte Rückbildung von Menthon durch nascirenden Wasserstoff, sowie die Darstellbarkeit einer Oximidoverbindung ohne Erwärmen sprechen dafür, dass im Dibrommenthon die Carbonylgruppe intact geblieben ist.

---

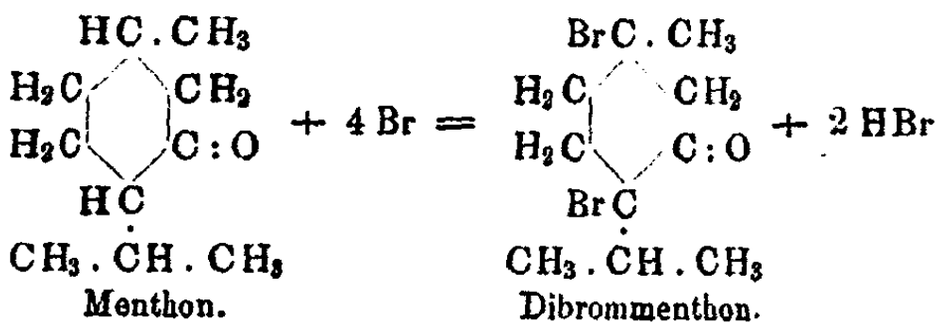
[1]) Beckmann und Eickelberg, Ann. d. Chem. 289, 366.

Ueberführung in Thymol.

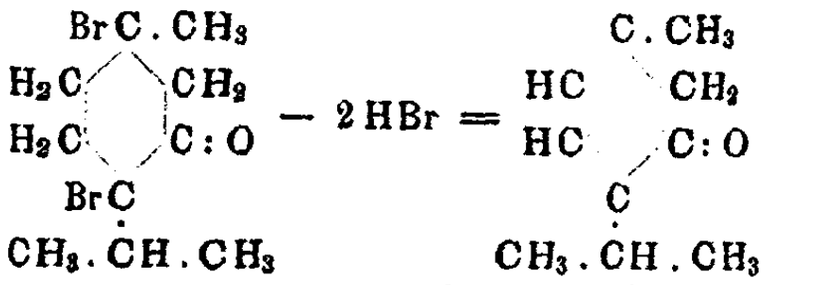
Um über die Constitution des Dibrommenthons und weiterhin des Menthons näheren Aufschluss zu gewinnen, wurde die Abspaltung von Bromwasserstoff versucht.

Wird 1 Mol. Dibrommenthon mit etwa 6 Mol. Chinolin 5 Minuten zum Sieden erhitzt und nach Zusatz überschüssiger Salzsäure mit Aether aufgenommen, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben ein bräunliches, phenolartig riechendes Oel, welches beim Destilliren mit Wasserdampf farblos übergeht und durch Einimpfen von Thymol völlig erstarrt. Das Product schmilzt wie Thymol bei 50—51° und stimmt mit diesem auch in den chemischen Reactionen völlig überein. So löst es sich in Kalilauge und wird durch Kohlensäure wieder abgeschieden; beim Zusatz von Eisenchlorid wird es für sich nicht gefärbt, giebt aber damit nach Ueberführung in die Sulfonsäure die bekannte violette Färbung u. s. w.

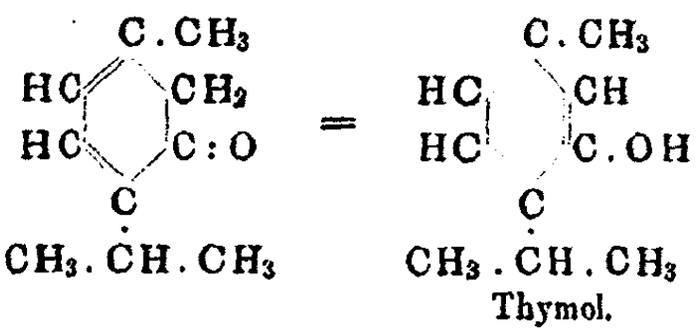
Von der sichergestellten Formel des Thymols aus läsest sich auf die Constitution des Dibrommenthons und Menthons mit ziemlicher Sicherheit zurückschliessen und dürften die Reactionen in folgender Weise zu formuliren sein:



Menthon. Dibrommenthon.



Ketonform des Thymols.



Thymol.

Die als Zwischenproduct angenommene Ketonform des Thymols zu erhalten ist bis jetzt nicht gelungen. Um die Wirkung von Säure zu mässigen und dadurch vielleicht eine Umlagerung zu ver-

hindern, wurde das Chinolin aus dem Reactionsgemisch, statt mit Salzsäure, mit Pikrinsäure entfernt. Indess resultirte auch hierbei direct Thymol.

Durch die glatte Ueberführung von Menthon in Thymol ist in noch augenfälligerer Weise als durch die im letzten Heft dieser Berichte (S. 314) veröffentlichten Versuche von E. Jünger und A. Klages nachgewiesen, dass Menthol in Parastellung Methyl und Isopropyl enthält und das Sauerstoffatom sich in Nachbarstellung zum Isopropyl befindet.

Die Versuche werden fortgesetzt, auch ist eine Arbeit über die Bromderivate der Ketomenthylsäure und die Umlagerung der Menthoximsäure im Gange.

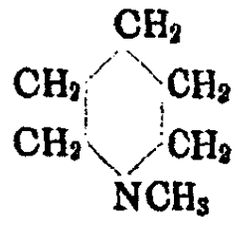
77. A. Ladenburg: Zur Constitution des Tropins.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Um neue Beweise für Merling's Auffassung des Tropins beizubringen, hat Willstätter neuerdings (diese Berichte 28, 3271) die Tropinsäure nach Hofmann's Methode aufgespalten. Er will durch die dabei gewonnenen Resultate den Nachweis erbringen, dass die Tropinsäure noch den Piperidinring und den Stickstoff tertiär gebunden enthält, während ich dafür eine offene Kette mit secundärem Stickstoff angenommen hatte.

Soweit sich Willstätter's Deductionen um diesen Punkt handeln, sind sie vollständig verfehlt. Sie beruhen auf einem Missverständniss der Hofmann'schen Reaction und der Erklärung, die ich davon gegeben habe.

Bei der Hofmann'schen Reaction verhält sich nämlich die am Stickstoff substituirte Piperidinbase, die wir als tertiär anzusehen gewohnt und berechtigt sind, z. B. das Methylpiperidin



wie eine secundäre Base mit offener Kette, d. h. wie $NHCH_3 . CH_2 . CH_2 CH_2 CH : CH_2$, da es bei der Methylirung in Dimethylpiperidin $N(CH_3)_2 . CH_2 CH_2 CH_2 . CH : CH_2$ und dann in Trimethylpiperidylammoniumjodid übergeht.

Da sich nun die Tropinsäure ganz ähnlich wie Methylpiperidin verhält, so liefern Willstätter's Versuche nur neue Argumente zu Gunsten meiner Ansicht über jene Säure. Und zwar sind diese

Thatsachen derart, dass sie, wie ich meine, die andere Vorstellung geradezu ausschliessen.

Bei dem Methylpiperidin nämlich kann man beide Phasen, die tertiäre Natur und den Uebergang in die Verbindung mit offener Kette, erkennen und gerade darin liegt das Wesen der Hofmann'schen Reaction. Es geht zunächst in ein echtes Ammoniumjodid über, das durch Silberoxyd ein wasserlösliches, nicht flüchtiges Oxydhydrat erzeugt, und dieses zerfällt erst bei hoher Temperatur in Wasser und Dimethylpiperidin. Der Tropinsäureester liefert aber bei der Methylirung sofort ein durch kohlensaures Kali bei 70° zerlegbares Jodür, dessen Base ätherlöslich, also sicher kein Hydrat ist, wie auch die Analyse erweist. Der von Willstätter Tropinsäureesterjodmethylat genannte Körper ist also in der That Methyltropinsäureesterjodhydrat, was mit Merling's Formel der Tropinsäure nicht vereinbar ist.

Wenn Hr. Willstätter als Argument gegen meine Auffassung die Thatsache anführt, dass nur ein Methyl und nicht zwei in den Tropinsäureester sofort eintreten, so ist er auch darin im Unrecht, was er selbst zugeben wird, sobald er die Abhandlungen über die Methylirung des Glycocolls und ähnlicher Körper studirt haben wird.

Nachschrift. Während des Drucks dieser Zeilen ist eine weitere Abhandlung Willstätter's erschienen. Die darin mitgetheilten neuen Thatsachen betrachtet er abermals im Licht der Merling'schen Auffassung. Dies blendet ihn offenbar so, dass er nicht einsieht, wie viel klarer und einfacher sich Alles gestalten würde, wenn er das Tropinon als Aldehyd betrachtete, da dann erst die Bildung des Silberspiegels und das Zerfallen in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd verständlich würde.

78. A. Ladenburg: Ueber das Isopipecolin.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Hier möchte ich mit einigen Worten die abfällige Kritik, welche meine Versuche über das Isopipecolin von Seiten Marckwald's gefunden haben, widerlegen, während ich mir vorbehalte, in einer späteren ausführlichen Abhandlung seine eigenen neuen Versuche zu besprechen, die mit den meinigen im Widerspruch stehen.

Ich hatte gefunden, dass das *α-d*-Pipecolin nach Destillation seines Chlorhydrats über Zinkstaub eine Base von der Zusammensetzung des Pipecolins, aber von geringerem Drehungsvermögen liefert. Dies konnte, wie ich hervorgehoben habe, durch die Entstehung von inactivem Pipecolin oder von Isopipecolin erklärt werden.

Zur Entscheidung der Frage habe ich folgende Ueberlegung angestellt: Da nach meinen Versuchen aus inactivem Pipecolin, das 50 pCt. *l*-Pipecolin enthält, durch Weinsäure verhältnissmässig leicht reines *d*-Pipecolinbitartrat gewonnen werden kann, so muss dies bei dem durch Zinkstaub gebildeten Gemenge, falls es *i*-Pipecolin enthält, noch viel leichter möglich sein, da es (wie aus dem Drehungsvermögen geschlossen werden kann) dann 94 pCt. *d*- und nur 6 pCt. *l*-Pipecolin enthalten konnte. Nun hat sich aber durch Umkrystallisiren kein reines *d*-Pipecolinbitartrat gewinnen lassen, wie aus dem Schmelzpunkt des Salzes und dem Drehungswinkel der Base, der 3° unter dem der reinen Base lag, geschlossen werden durfte.

Ferner hatte ich gefunden und Marckwald hat meine Erfahrung durchaus bestätigt gefunden[1]), dass die Mutterlaugen des *d*-Pipecolinbitartrat, die also hauptsächlich *l*-Pipecolinbitartrat enthalten, einen unkrystallisirbaren Syrup darstellen. Ein solcher Syrup musste also auch hier übrig bleiben, falls *l*-Pipecolin zugegen war nach Krystallisation des *d*-Pipecolinbitartrats. Derselbe konnte hier nur 1.6 g betragen, was aber unmöglich zu übersehen war. In der That blieb keine Spur eines Syrups, sondern die ganze Lauge erstarrte zu harten Krystallen.

Schliesslich wies ich darauf hin, dass falls *l*-Pipecolinbitartrat zugegen war, dasselbe nahezu vollständig in den letzten Laugen enthalten sein musste, wie die früheren Erfahrungen gelehrt hatten. Die Base der Mutterlauge durfte dann nur einen Drehungswinkel von etwa 15° zeigen, wie die einfachste Rechnung lehrt, während in der That ein Drehungswinkel von 25° beobachtet wurde.

Die Gesammtheit dieser Thatsachen führte mich zu dem, wie ich glaube, unwiderleglichen Schluss, dass das obige Gemisch nicht aus *d*- und *l*-Pipecolin bestehen konnte, sondern dass es Isopipecolin enthalten müsse. Denn während *i*-Pipecolin durch die Weinsäuremethode sich trennen liess in eine Base, die etwa 32° drehte und eine andere, die eine starke Linksdrehung zeigte, war es hier nur möglich gewesen, von einer Base mit dem Drehungswinkel 27° ausgehend, diese in 2 Basen mit den Drehungswinkeln 29° und 25° zu spalten.

Dass diese Ueberlegungen richtig sind, und dass die Thatsachen nicht mit der Anwesenheit von *l*-Pipecolin in Einklang zu bringen sind, muss Jeder zugeben.

---

[1]) Marckwald giebt an, dass er bei der Spaltung des Pipecolins von den meinigen stark abweichende Resultate erhalten habe. Worin diese bestehen sollen, ist mir unklar. Er hat allerdings nur 1 mal umkrystallisirt, weil er sich mit der Hälfte der theoretischen Menge begnügte, während ich, um eine grössere Ausbeute zu erzielen, öfter umkrystallisiren musste. Dagegen stimmen Schmelzpunkt und Krystallmessung des Bitartrats und Drehungsvermögen der Base mit meinen Angaben überein.

Marckwald aber behauptet, dass die Thatsachen auf Beste mit dieser Annahme stimmen und will dies durch eine Rechnung beweisen. Seine Rechnung beweist aber garnichts über die Natur des das *d*-Pipecolin begleitenden Körpers, sondern nur, dass ein solcher vorhanden und dass auch hier, was aber zu beweisen nicht nöthig war, das Ganze seinen Theilen gleich ist, d. h. dass die Summe der Producte aus Menge und Drehungsvermögen der einzelnen Fractionen dem ursprünglichen Product dieser Grössen gleich sein muss, falls keine Veränderung der Configuration eintritt.

Wenn Marckwald annimmt, dass in den ersten Krystallisationen, trotz wiederholtem Umkrystallisiren noch 4 pCt. *l*-Pipecolintartrat enthalten ist, so widerspricht dies eben den Thatsachen, und seine ganze Rechnung, die dies als Postulat voraussetzt, ist daher absolut werthlos.

---

79. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Diphenylselenon $C_6H_5 . SeO_2 . C_6H_5$.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Nachdem die bereits mitgetheilten Versuche über aromatische Selenverbindungen (diese Berichte 26, 2817; 27, 1761) die meisten Körpertypen dieser Gruppe kennen gelehrt haben, erübrigte namentlich noch die Kenntniss eines den Sulfonen entsprechenden Selenons $R . SeO_2 . R$. Bei Anwendung saurer Oxydationsmittel geht das Phenylselenid, wie gezeigt wurde, zwar sofort in salzartige Verbindungen des Phenylselenoxyds $(C_6H_5)_2SeO$ über, diese sind aber gegen weitere Sauerstoffaufnahme ziemlich geschützt. Es wurde demgemäss früher aus dem Selenid sowohl durch Salpetersäure, wie durch Kaliumbichromat in Eisessiglösung nur Selenoxyd, aber kein Selenon erhalten.

Sonach war es geboten, die Darstellung des letzteren Körpers in neutraler oder schwach alkalischer Lösung auszuführen; als Ausgangsmaterial erschien bereits fertiges Phenylselenoxyd, und als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat am geeignetsten. Die Gewinnung von einem Phenylselenon gelingt dann unter den richtigen Bedingungen ohne besondere Schwierigkeit.

Zur Darstellung des Selenoxyds kann man entweder Selenidbromid mit Natronlauge zersetzen, oder auch in folgender Weise verfahren. Zu 300 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 lässt man unter Eiskühlung 30 g Phenylselenid zulaufen, wobei sich das letztere in der Salpetersäure löst. Beim Zugeben von überschüssiger conc. Salzsäure fällt aus dieser Lösung Diphenylselenidchlorid $(C_6H_5)_2SeCl_2$ aus, das man absaugt, mit Salzsäure wäscht, und nach dem noch-

maligen Absaugen scharf auspresst. Das Selenidchlorid wird hierauf zerrieben, unter Eiskühlung durch verdünnte Natronlauge zersetzt, sodann zur möglichsten Abscheidung des Selenoxyds stärkere Natronlauge zugegeben und mit dieser noch kurze Zeit in gelinder Wärme digerirt. Nach der Abkühlung wird das Selenoxyd, resp. dessen Hydrat, an der Saugpumpe abfiltrirt und scharf gepresst. Durch starke Salzsäure lassen sich aus der alkalischen Lauge noch ca. 2 g Selenidchlorid wiedergewinnen. Die Oxydation des Selenoxyds zu Selenon wird sodann durch halbstündiges Kochen mit 18 g Kaliumpermanganat und 250 g Wasser ausgeführt. Das überschüssige Permanganat zerstört man durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol, lässt erkalten, filtrirt und extrahirt das eingedampfte Filtrat mit Xylol, welches das Selenon löst, aber die anorganische Substanz zurücklässt; dem Manganschlamm entzieht man die Hauptmenge des Selenons durch 30procentigen Weingeist, den man zur Krystallisation eindampft. 30 g Phenylselenid liefern 26—27 g reines Selenon. Aus schwachem Weingeist krystallisirt das Diphenylselenon $C_6H_5.SeO_2.C_6H_5$ in farb- und geruchlosen rhombischen Täfelchen, dem Sulfobenzid ganz ähnlich. Das Selenon schmilzt bei 155° und siedet unter 9.5 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 270—271°; im Vacuum ist es dagegen ohne Veränderung flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_6H_5.SeO_2.C_6H_5$.
Procente: C 54.33, H 3.77, Se 29.8.
Gef. » » 54.28, » 4.17, » 29.4.

Gegen überschüssige Permanganatlösung sowie verdünnte Natronlauge und gegen Alkohol zeigt das Selenon sich auch in der Siedehitze ziemlich beständig, weshalb die Ausbeute bei seiner Darstellung eine ganz befriedigende ist.

Während das Sulfobenzid in Dampfform durch schwach rothglühende Röhren fast unzersetzt hindurchgetrieben werden kann, ist das Phenylselenon beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck durchaus unbeständig. Erhitzt man eine kleine Probe des Selenons im Reagenzrohr, so dass zugleich die aufsteigenden Dämpfe überhitzt werden, dann färbt sich die Substanz rasch dunkel und verpufft unter lebhaftem rothem Aufflammen. Eintauchen des Reagenzcylinders in stark erhitztes Wood'sches Metall hat dagegen keine so energische Zersetzung zur Folge, vielmehr findet dann ziemlich glatte Sauerstoffabspaltung und Rückbildung von Phenylselenid statt. Das Verhalten des Phenylselenons in der Wärme stimmt somit völlig überein mit demjenigen des Phenylselenoxyds, $(C_6H_5)_2SeO$, das jedoch noch leichter als das Selenon, nämlich schon bei 230°, seinen Sauerstoff verliert (diese Berichte **26**, 2820). Es mag hier gleich beigefügt werden, dass auch das Phenylsulfoxyd $(C_6H_5)_2SO$ seinen Sauerstoff

schon beim andauernden Siedenlassen unter gewöhnlichem Druck abgiebt, im Gegensatz zu dem beständigen Sulfobenzid.

Auch durch Erhitzen mit Schwefel wird das Selenon unter heftiger Reaction reducirt: $C_6H_5.SeO_2.C_6H_5 + S = C_6H_5.Se.C_6H_5 + SO_2$. Als 1 g Selenon mit 0.12 g Schwefel in einem Destillirkölbchen mit angeschmolzener Vorlage langsam bis auf 190° erhitzt wurde, trat plötzlich Umsetzung unter lebhafter Verpuffung ein. Trotzdem mit dem entweichenden Schwefeldioxyd Dämpfe von Phenylselenid verloren gingen, konnten noch 0.6 g Diphenylselenid isolirt werden, das unter 13 mm bei 162—164° destillirte. Diese Bildungsweise des Diphenylselenids ist analog seiner besten Darstellungsmethode aus Sulfobenzid und Selen: $C_6H_5.SO_2.C_6H_5 + Se = C_6H_5.Se.C_6H_5 + SO_2$; interessant ist, dass in beiden Fällen das flüchtigste Product, nämlich Schwefeldioxyd, gebildet wird, nicht aber etwa im letzteren Falle Selendioxyd entsteht, was vermuthlich in der Bildung eines in beiden Fällen identischen Zwischenproductes seine Erklärung findet.

Sehr deutlich tritt die Verschiedenheit des Phenylselenons $C_6H_5.SeO_2.C_6H_5$ vom Sulfobenzid und seine Analogie mit der Selensäure $HO.SeO_2.OH$ in dem Verhalten gegen Salzsäure hervor. 0.5 g Selenon wurden in einem Kolben mit conc. wässriger Salzsäure übergossen. Die Masse blähte sich alsbald auf und es entwich schon bei Zimmertemperatur Chlorgas, leicht kenntlich durch Farbe und Geruch, sowie durch sein übriges Verhalten. Es konnten 0.5 g trockenes Diphenylselenidchlorid $(C_6H_5)_2SeCl_2$ vom Schmp. 175—180° isolirt werden. Die Umsetzung war also glatt nach der folgenden Endgleichung verlaufen:

$$C_6H_5.SeO_2.C_6H_5 + 4\,HCl = C_6H_5.SeCl_2.C_6H_5 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Es ist kaum nöthig, zu bemerken, dass das Sulfobenzid $C_6H_5.SO_2.C_6H_5$ von Salzsäure ebenso wenig zerlegt wird, wie die Schwefelsäure selbst.

Das Diphenylselenidchlorid, wie auch das correspondirende Bromid, scheidet aus wässriger Jodkaliumlösung sofort Jod ab und beide geben daher die Jodstärkereaction mit grösster Intensität; ebenso verhält sich auch das freie Selenoxyd, resp. dessen in Wasser lösliches Hydrat. Das Diphenylselenon zeigt dagegen, auch in Gegenwart von Salzsäure, dieselbe Reaction nur sehr allmählich, wohl wegen seiner Unlöslichkeit in kaltem Wasser.

Fasst man das über die Oxyde des Phenylselenids, das Phenylselenoxyd $(C_6H_5)_2SeO$ und das Phenylselenon $(C_6H_5)_2SeO_2$ bisher Ermittelte zusammen, so ergiebt sich in manchen Punkten eine völlige Uebereinstimmung mit den Oxyden des Phenyljodids. Wie das Jodosobenzol $C_6H_5.JO$ ist das Selenoxyd leicht zugänglich durch die Halogenadditionsproducte und gleichfalls eine ausgesprochene Base;

mit dem Jodosobenzol hat auch das Phenylselenoxyd die Fähigkeit gemein, Sauerstoff unter verschiedenen Umständen leicht abzuspalten und Jod aus Jodkaliumlösung abzuscheiden. Die höhere Oxydationsstufe des Selenids, das Selenon, ist ein neutraler Körper, wie das Jodobenzol, dem es ebenfalls in mehrfacher Hinsicht gleicht, was sich aus dem Vorstehenden ohne Weiteres ergiebt. Ob übrigens das Selenon nicht noch vollständiger einem theoretisch sehr wohl denkbaren Perjodobenzol $C_6H_5 . JO_3$ entsprechen würde, muss dahingestellt bleiben.

Hr. F. Zeiser, der uns bei der wiederholten Darstellung und Untersuchung des Phenylselenons in dankenswerther Weise geholfen hat, stellte im Anschluss an die Versuche über Oxydation des Phenylselenids auch noch solche mit dem Diselenid $(C_6H_5)_2Se_2$ an.

Trägt man gepulvertes Diphenyldiselenid in sein 40faches Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 ein, so geht dasselbe unter Erwärmung und reichlicher Entwicklung von Stickoxyd in Lösung. Es scheiden sich hierauf alsbald farblose schwere Krystallnadeln aus, deren Menge nach einiger Zeit nicht mehr zunimmt. Man entfernt dann die Salpetersäure durch Abgiessen und Ausbreiten der Krystalle auf einer porösen Platte und trocknet zuletzt im Vacuumexsiccator. Das ohne weitere Reinigung analysirte Product gab Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_5 . SeO_2H . NO_3H$ hinlänglich stimmen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . SeO_2H . NO_3H$.

Procente: C 28.57, H 2.77, N 5.55.

Gef. » » 29.89, » 3.41, » 5.4.

Eine gewisse Menge dieses Nitrats wurde unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst, die stark saure Lösung mit verdünntem Ammoniak vorsichtig neutralisirt und Silberlösung zugegeben. Es bildet sich sofort ein blendend weisser, körnig-krystallinischer Niederschlag von phenylselenigsaurem Silber, der sich leicht auswaschen, abpressen und trocknen lässt. Zur Analyse wurde das Silber aus der salpetersauren Lösung durch Salzsäure ausgefällt.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . SeO_2Ag$.

Procente: Ag 36.49.

Gef. » » 36.19, 36.62.

Wie die Salpetersäure das freie Selen bekanntlich nur bis zur selenigen Säure oxydirt, führt sie also auch das Phenyldiselenid nur in phenylselenige Säure über; diese besitzt jedoch neben den Eigenschaften einer Säure zugleich auch noch die einer Base, und daher entsteht ihr gut krystallisirendes Nitrat. Im Unterschied hierzu werden durch Salpetersäure der Schwefel und dessen Oxyde in die höchste Oxydationsstufe gebracht, und das Phenyldisulfid glatt in zwei Moleküle Benzolsulfosäure gespalten.

Das soeben beschriebene Verhalten des Phenyldiselenids bestätigt vollkommen die (von anderer Seite grundlos bezweifelten) Beobachtungen Hrn. Rathke's, der aus einer Lösung des Aethyldiselenids $(C_6H_5)_2Se_2$ in Salpetersäure mit Salzsäure monocline Krystalle von der Formel $C_2H_5 . SeO_2H . HCl$ erhielt (Ann. Chem. Pharm. **152**, 219). Der Genannte ist der Ansicht, dass dieses Additionsproduct wohl $Se^{IV}(C_2H_5)(OH)_2Cl$ zu formuliren ist; ganz entsprechend würde man dann das obige Phenylderivat $Se^{IV}(C_6H_5)(OH)_2(NO_3)$ zu schreiben haben. Auch in der Fettreihe weicht übrigens das Verhalten der Disulfide von dem der Diselenide ab, indem auch hier die ersteren zu Sulfonsäuren oxydirt werden, das Aethyldisulfid beispielsweise zwei Moleküle Aethylsulfonsäure giebt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

80. F. Krafft und A. Kaschau: Ueber die Synthese der aromatischen Selenverbindungen vermittelst Chloraluminium.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Eine Erwiderung des Hrn. C. Chabrié (Bull. Soc. Chim. **11**, 1080) auf die sachgemässe Kritik, welche der Eine von uns und R. E. Lyons (diese Berichte **27**, 1765) der Arbeit des Genannten über das vorstehende Thema zu Theil werden liessen, zeigt, dass es Hrn. Chabrié auch nachträglich nicht hat gelingen wollen, so einfach zusammengesetzte Substanzen wie Phenylselenid, Phenylselenhydrat, Phenyldiselenid und Phenylselenoxyd mit denjenigen Eigenschaften zu gewinnen, die ihnen nach den Versuchen von Krafft, Vorster und Lyons in Wirklichkeit zukommen. Die letzteren haben seiner Zeit, wie ausdrücklich bemerkt wurde (vergl. loc. cit. S. 1767), ganz freiwillig darauf verzichtet, jene ja auf andere Weise so ungemein bequem erreichbaren Körper auch vermittelst der Chloraluminiumreaction darzustellen: es erschien ihnen das ziemlich nutzlos, nachdem die negativen Ergebnisse Chabrié's und ausserdem auch ein eigener Versuch die Schwierigkeiten und die geringe Bedeutung jenes mitunter so werthvollen Verfahrens für den vorliegenden Fall dargethan hatten. Nun hat aber Hr. Chabrié in seiner obigen Erwiderung unter Anderem die Behauptung aufgestellt, dass Krafft und seine Mitarbeiter die versuchsweise in Angriff genommene Chloraluminiumsynthese der Selenverbindungen, mit Hülfe deren er selbst zu Resultaten gelangt sei, durch deren viele Schwierigkeiten gezwungen hätten verlassen müssen (»ils ont dû l'abandonner«). Da ausserdem Hr. Chabrié inzwischen

seine unrichtigen Angaben nicht zurückgenommen hat, haben wir uns dem gegenüber der Aufgabe nicht entziehen können, schliesslich auch noch mit Hülfe der Chloraluminiumreaction die oben genannten Selenverbindungen rein darzustellen. Hierdurch wird definitiv die Exactheit der Angaben von unserer Seite dargethan und gezeigt, warum in den Händen Chabrié's jenes Verfahren nicht zum Ziele — der Gewinnung ausreichend charakterisirter Präparate — führte.

In eine Lösung von 30 g Selentetrachlorid in 80 g Benzol, die gegen Feuchtigkeit der Luft geschützt und anfangs auf etwa 0° abgekühlt war, wurden im Verlauf von etwa 8 Stunden 18 g Chloraluminium in kleinen Mengen eingetragen. Es erfolgte dabei jedesmal so lebhafte Reaction unter Salzsäureentwicklung, dass es zur Vermeidung von Harzbildung zweckmässig erschien, die Kühlung mit Eiswasser zunächst durch eine Kältemischung zu ersetzen und erst nach dem vollständigen Zusatz des Condensationsmittels und als die braunroth gefärbte Flüssigkeit homogen geworden war, wieder Eiskühlung zu verwenden. Nach 24 Stunden war die Chlorwasserstoffentwicklung auch bei niedriger Zimmertemperatur eine ganz ruhige, und nach einem weiteren gleichen Zeitraum konnte auf 25—27° erwärmt werden; nach etwa 100 Stunden war keine Reaction mehr wahrnehmbar, und die Masse wurde daher in angesäuertes Wasser gegeben. Die hierbei erhaltene benzolische Lösung liess sich von etwas ausgeschiedenem Selen leicht durch Filtration trennen. Nach dem Verjagen des Benzols destillirte zuerst Monochlorbenzol über, und hierauf stieg für die Hauptmenge (9.3 g) des eigentlichen Reactionsproductes, das unter einem Druck von 21 mm fractionirt wurde, die Siedetemperatur von 174—192°. Zur weiteren Reinigung wurde dies gelbbraune Oel in einem kleinen Colonnenapparat und aus einem sorgfältig regulirten Bade von Wood'scher Legirung langsam rectificirt; dabei ging unter 18—19 mm fast Alles bei 169—173° über und es hinterblieb nur ein kleiner, durch Abkühlung grösstentheils gut krystallisirenden Rückstand. Ein wesentlich grösserer (ca. 4 g) Rückstand von ebensolchen Eigenschaften war bereits bei der ersten Destillation hinterblieben. Bei Ausführung der Reaction unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln waren somit im Wesentlichen nur zwei selenhaltige Producte entstanden: ein Oel und eine krystallinische Substanz; das erstere erwies sich als Diphenylselenid und die letztere war nichts Anderes als das circa 40° höher siedende Diphenyldiselenid, beide von den Eigenschaften, welche wir früher angegeben haben.

Die nähere Untersuchung des noch durch wiederholte Rectification mit einiger Sorgfalt gereinigten Diphenylselenids zeigte, dass dessen Eigenschaften durchaus befriedigend mit denen der identischen Präparate aus Sulfobenzid und Quecksilberphenyl übereinstimmten: des sicheren Vergleichs halber war übrigens ein Selenidpräparat aus Sul-

fobenzid nochmals frisch dargestellt worden. Das specifische Gewicht des Phenylselenids aus Sulfobenzid wurde von Krafft und Vorster (diese Berichte 26, 2818) an einem grösseren Quantum zu $D_0 = 1.3712$; $D_{15.2} = 1.3561$ bestimmt und wir fanden ebenso für das neue Präparat gleicher Darstellung $D_0 = 1.3709$; $D_{15.2} = 1.3554$; für das mittels Chloraluminium von uns gewonnene Selenid ergab sich das specifische Gewicht noch um ein weniges höher, nämlich zu $D_0 = 1.3801$; $D_{15.2} = 1.3647$, und es erklärt sich diese kleine Differenz aus dem Vorhandensein einer ganz geringen Beimengung von Diselenid, das durch mehrmalige Rectification noch nicht völlig entfernt worden war. Dieser letzteren Annahme entsprach auch der Befund bei der Siedepunktsbestimmung der beiden Präparate von verschiedener Herkunft. Das Phenylselenid aus Sulfobenzid siedete unter 15 mm bei 165 — 165.5°, während von dem, mit der Chloraluminiumreaction dargestellten Producte 7.8 g unter 15 mm bei 165—166° übergingen und für die letzten Tropfen das Thermometer noch auf 168° stieg. Unter gewöhnlichem Druck ging das Diphenylselenid aus Sulfobenzid bei 302° ohne irgend welche Zersetzung und ohne den geringsten Rückstand über, ein Verhalten, das sich auch bei wiederholter Destillation derselben Menge nicht änderte; auch eine Probe des Diphenylselenids aus Benzol und Selenchlorid ging genau bei 302° über, hinterliess jedoch nach der wiederholten Destillation, obwohl es vorher nur noch schwach gelbstichig gewesen war, einen kleinen braunen selenhaltigen Rückstand.

Die Analyse des Phenylselenids aus Benzol und Selenchlorid liess über dessen Zusammensetzung keinen Zweifel.

Analyse: Ber. für $C_6H_5.Se.C_6H_5$.
Procente: C 61.80, H 4.29.
Gef. » » 61.55, » 4.52.

Die unbedeutenden Beimengungen von Selen resp. Diselenid, welche dem mittels Chloraluminium gewonnenen Präparat noch anhafteten, lassen sich indessen nach den Angaben des Einen von uns und Lyons durch Behandlung mit Kupferpulver entfernen und somit kann man, obwohl nicht ganz leicht, auch nach der Methode von Friedel und Crafts ein reines Phenylselenid herstellen.

Dass man viel weiter kommen kann, als bis zu dem früheren sehr unreinen Präparat Chabrié's, giebt dieser letztere übrigens selbst zu. In seiner Erwiderung theilt er mit, dass er für das Phenylselenid früher mit 227° bei 50—60 mm einen zu hohen Siedepunkt angegeben habe, und hat dasselbe Präparat jetzt so lange rectificirt, bis er bei der Analyse gut mit der Rechnung stimmende Zahlen erhielt (C 61.40 pCt., H 4.50 pCt, Se 33.40 pCt.); ebensolche Zahlen hat er aber auch früher schon für das zu hoch siedende Product gefunden (C 62.31 und 61.20 pCt., H 4.64 und 4.34 pCt., Se 32.93 und 33.13 pCt.); seine Analysen beweisen hiernach nichts, denn da die neuen Siede-

punktszahlen (s. u.) sehr wesentlich von der alten Angabe abweichen, ist mindestens in einem Falle sein Präparat trotz der hinreichend stimmenden Zahlen ganz unrein gewesen. Man muss übrigens annehmen, dass das auch mit dem herausrectificirten Product noch der Fall war, denn auch die neuen Siedepunktsbestimmungen des Phenylselenids weichen von denjenigen, welche mit reinem Material durch Krafft und Lyons ausgeführt wurden, noch ganz bedeutend ab, wie die Zusammenstellung zeigt.

Chabrié findet neuerdings:		Krafft und Lyons fanden (Therm. im Dampf):	
227°	100 mm	227°	126 mm
221°	75 mm	219°	100 mm
208°	48 mm	199°	55 mm
197°	30 mm	167°	16.5 mm
181°	12 mm	163°	14 mm
179°	10 mm	159°	10 mm

Unter 16.5 mm wurde von uns stets der Siedepunkt 167° beobachtet (die statt dessen einmal als Citat unrichtig abgedruckte Zahl 157° ist natürlich ein beim Vergleich mit sämmtlichen übrigen Stellen sich sofort erledigendes, die Sachlage zudem nicht einmal wesentlich änderndes Druckversehen); da Chabrié aber den Siedepunkt seines Präparats für 16.5 mm durch Interpolation definitiv zu 186—187° angiebt, war er nicht im Stande, dasselbe zu reinigen.

Der neben Diphenylselenid bei der Chloraluminiumsynthese gebildete, höher siedende und fast ganz krystallinisch erstarrende Rückstand ist nämlich nichts anderes, als das zuerst von Krafft und Lyons (diese Berichte 27, 1762) durch directe Anlagerung von Selen an Diphenylselenid rein dargestellte und richtig charakterisirte Diphenyldiselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$. Bei der ersten Rectification unter 13 mm stieg das Thermometer auch zuletzt nicht über 225°, beim nochmaligen Destilliren wurde für die letzten Tropfen nur noch 220° erreicht, und schon bei der dritten Rectification konnte der überwiegende Theil dieses Products, nämlich 2.8 g unter 12.5 mm vollständig innerhalb 203–208° aufgefangen werden; der Siedepunkt des reinen Diselenids ist aber an der eben citirten Stelle zu 202—203° unter ca. 11 mm angegeben worden. Das möglichst vorgereinigte Diselenid, welches in der Vorlage zu einer orangegelben, harten Krystallmasse erstarrt war, wurde in einer Reibschale zur Beseitigung anhaftender Selenidspuren mit kaltem Alkohol verrieben; die ungelöste Substanz wird abfiltrirt und ausgepresst. Schliesslich wurde das Diselenid aus mässig erwärmtem Alkohol durch starke Abkühlung umkrystallisirt und schmolz dann bei 61.5—62.5°; nach nochmaliger Krystallisation stieg der Schmelzpunkt der gelben Nadeln nur bis auf 62.5—63°. Für das Phenyldiselenid geben Krafft und Lyons den

Schmelzpunkt 63.5° an. Die Analyse dieses Präparats, die man wie diejenige aller Substanzen dieser Gruppe am besten mit Bleichromat und im Sauerstoffstrome ausführt, führt mit Sicherheit zur Formel des Diphenyldiselenids.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2Se_2$.

Procente: C 46.15, H 3.21.

Gef. » » 46.08, » 3.45.

Die vorstehenden Versuche beweisen nicht nur definitiv die Behauptung von Krafft und Lyons (l. c. 1765), wonach Chabrié ein ganz unreines Diphenylselenid in der Hand hatte: unsere Versuche zeigen namentlich auch, warum er dasselbe nicht reinigen konnte. Dabei muss jedoch eine Complication, deren Chabrié Erwähnung thut, nämlich die Bildung gechlorter Selenverbindungen ausser Betracht bleiben, da wir bei unserer allerdings sehr vorsichtigen mehrmaligen Ausführung der Chloraluminiumsynthese solche nicht in wahrnehmbarer Weise beobachteten; wenigstens erhielten wir durch ein Reinigungsverfahren, das wohl kein geübter Chemiker wesentlich anders ausgeführt hätte, Producte, deren Uebereinstimmung mit den von unserer Seite dargestellten chlorfreien Präparaten eine nahezu vollkommene war. Chabrié hat, abgesehen von der Bildung solcher gewiss sehr störenden chlorhaltigen Substanzen, die man aber nach unseren Beobachtungen durch richtiges Arbeiten wie gesagt ganz unterdrücken kann, vollständig übersehen, dass neben dem Diphenylselenid stets das nur wenig höher siedende Diphenyldiselenid entsteht. Krafft und Lyons haben das (l. c. 1766) bereits festgestellt, und sich bemüht, dieses Versehen Chabrié's in entgegenkommender Weise durch die von ihnen damals constatirte Zersetzlichkeit des Diselenids (in Selenid und Selen), und die geringe Menge, über welche derselbe nach seinen Angaben verfügte, zu erklären. Schwer erklärlich ist es aber, dass Chabrié auch in seiner Erwiderung bei der Behauptung bleibt, das Diselenid könne, blos weil es einige gar nicht näher studirte Fällungsreactionen giebt, Selenhydrat, $C_6H_5.SeH$, sein. Schon die Analysen Chabrié's (Ann. Chim. Phys. (6) 20, 229) stimmen sehr viel besser auf Diselenid als auf Selenhydrat, wie der Vergleich seiner und unserer Zahlen mit den berechneten auf den ersten Blick zeigt.

Ber. für $(C_6H_5)_2Se_2$	Gef. (Chabrié p. 229 und p. 259)	Gef. (Krafft und Kaschau)	Ber. für $C_6H_5.SeH$
Proc.: C 46.15	46.29, 46,81, 46.33	46.08	45.86
» » 3.21	3.33, 3.46, 3.59	3.45	3.81

Chabrié giebt zwar an, dass sein Präparat noch durch Spuren eines rothen Oeles verunreinigt war; wenn hier die gewöhnliche Verunreinigung des Diselenids, nämlich seine Spaltungsproducte Monoselenid und Selen in äquivalenten Mengen vorlagen, konnte diese

zudem geringfügige Beimischung das Resultat seiner Analyse nicht alteriren.

Die Natur des von Krafft und Lyons aus Phenylselenid und Selen gewonnenen Körpers, der auch stets bei der Chloraluminiumsynthese des Phenylselenids entsteht, folgt nicht nur aus seiner Analyse, sondern aus dem bereits (diese Berichte **27**, 1773) angestellten Vergleich seiner Eigenschaften mit denen des länget bekannten Phenyldisulfids:

Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, Schmp. 60°, Sdp. 187—189° (13 mm).
Phenyldiselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$, » 63.5°, » 202—203° (11 »).

Dass aber das Phenyldiselenid nicht, wie Chabrié noch immer für möglich hält, mit dem Phenylselenhydrat, $C_6H_5 . SeH$, identisch sein kann, geht zur Evidenz daraus hervor, dass die oben Genannten (loc. cit. 1764) das Selenhydrat als eine bei 183° siedende, dem bekannten Phenylsulfhydrat (Sdp. 172°) durchaus ähnliche Flüssigkeit erhielten. Um jedoch auch den letzten Zweifel nach dieser Richtung zu beseitigen, haben wir gleichfalls das obige, bei der Chloraluminiumsynthese gewonnene Diselenid (Schmp. 62.5—63°) vermittelst Spaltung durch Natrium genau nach dem früher angegebenen Verfahren (loc. cit. 1763) in Phenylselenhydrat, $C_6H_5 . SeH$, umgewandelt. Hierbei genügten 0.6 g, um eine zur Identificirung mit dem damaligen Präparat ausreichende Menge des Phenylselenhydrats als ein farbloses, scharf bei 183° siedendes, nach angebranntem Kautschuk riechendes Oel zu erhalten. Mit Silberlösung giebt das Selenhydrat einen gelben, mit Bleilösung einen orangerothen, mit Sublimat einen weissen Niederschlag. Die Niederschläge, welche eine alkoholische Lösung des Diselenids mit Metallsalzen giebt, unterscheiden sich in Färbung und Form wesentlich von denen des Selenhydrats, stimmen jedoch für die Diselenide verschiedener Darstellung ganz überein.

Aus alledem ergiebt sich, dass Chabrié das Phenyldiselenid, obwohl er es in sehr annähernd reinem Zustande besass, selbst nach unseren eingehenden Veröffentlichungen nicht richtig zu deuten vermochte; das Phenylselenhydrat (»Selenophenol«) aber hat er überhaupt nie in Händen gehabt.

Aehnlich wie für das Phenylselenhydrat, behauptet Chabrié gegenüber dem früher (diese Berichte **27**, 1766) von uns Bemerkten in seiner Erwiderung S. 1082 immer noch für das Phenylselenoxyd (»Diphenylselenin«), $(C_6H_5)_2SeO$, er habe es, wenn auch vielleicht als ein durch eine Spur Selenid verunreinigtes und flüssig gebliebenes, indifferentes und unter 65 mm bei 230° siedendes Liquidum erhalten. Diese Frage entscheidet sich endgültig dadurch, dass Chabrié jetzt die Siedepunktsangabe durch diejenige des benutzten Minderdrucks vervollständigt, was er in seiner ausführlichen Abhandlung (Ann. Chim. Phys. (VI), **20**, 254) unterliess. Für das Phenyl-

selenid bestätigt nämlich Chabrié auf der vorausgehenden Seite, dass er dessen Siedepunkt früher bei 50—60 mm zu 227° gefunden habe. Die Identificirung dieses unreinen Phenylselenids mit seinem »Phenylselenoxyd« (Diphenylselenin) ist durch diese Angaben mit aller Schärfe erbracht, denn ein unter 65 mm bei 230° siedendes indifferentes Oel von der Molekulargrösse des Phenylselenids wird unter einem Druck von ca. 60 mm den Siedepunkt 227° zeigen. Dass Chabrié nach einer Reinigung durch Destillation unter obigem Druck das wirkliche Phenylselenoxyd überhaupt nicht in Händen haben konnte, weil dieses basische Oxyd nach Krafft und Vorster bei 230° unter Sauerstoffabspaltung nahezu glatt in Phenylselenid übergeht, wurde übrigens schon früher (diese Berichte 27, 1766) bemerkt, sodass hierfür mit Obigem die Bestätigung folgt. Hiernach wird also auch das Chabrié'sche Phenylselenoxyd aus der Literatur wieder verschwinden müssen.

Ganz unschwer kann man aber auch mit dem durch die Chloraluminiumsynthese gewonnenen und nach unseren Angaben gereinigten Diphenylselenid, nach den Angaben von Krafft und Vorster arbeitend, wie wir uns durch den directen Versuch überzeugten, sowohl das gegen 182° unter Zersetzung schmelzende Phenylselenidchlorid, $(C_6H_5)_2SeCl_2$, wie auch das correspondirende Bromid gewinnen. Letzteres wandelten wir ohne Mühe in das getrocknet diesmal bei 113° (frühere Beobachtung 114°) schmelzende basische Selenoxyd, $(C_6H_5)_2SeO$ um. Chabrié hat sich vergeblich bemüht, Diphenylselenid zu oxydiren, um zum Phenylselenoxyd und zum Phenylselenon zu gelangen; mit Salpetersäure, die äusserst leicht zum Phenylselenoxyd führt, erhielt er nur unsichere Zwischenproducte und zuletzt völlige Verbrennung; und vom Kaliumpermanganat, mit dem man, wie aus der vorausgehenden Mittheilung ersichtlich ist, bequem das Selenon gewinnt, sagt er, dass es das Molekül des Selenids sofort verbrenne (loc. cit. 226).

Auf einige persönliche Bemerkungen des Hrn. Chabrié (S. 1083) hat der Eine von uns (F. K.) Folgendes zu erwidern. Als er mit Vorster aus Sulfobenzid durch Destillation mit Schwefel glatt Phenylsulfid, und analog mit Selen das Phenylselenid darstellte, waren ihm die umfangreichen Untersuchungen des Hrn. Chabrié völlig entfallen, und erst nachdem in kurzer Frist Phenylselenid und Phenylselenoxyd, sowie Phenyldiselenid und Selenhydrat rein dargestellt und untersucht waren, kamen ihm die mehrjährigen, zur Gewinnung dieser Körper ausgeführten Versuche Chabrié's zu Gesicht. Die von Krafft und Lyons (nicht von Vorster) an denselben geübte Kritik war daher eine von vornherein nicht im entferntesten beabsichtigte und möglichst sachliche. Sie hätte nie geübt werden können, wenn jener Chemiker zugleich mit den Formeln jener Verbindungen in einem

oder dem anderen Falle auch die zugehörige Substanz einigermaassen zutreffend beschrieben hätte, war jedoch bei der gegebenen Sachlage nicht zu umgehen. Wären uns aber die Veröffentlichungen Chabrié's vor Ausführung unserer Arbeit bekannt gewesen, dann wäre es uns nicht in den Sinn gekommen, einen Körper, der wie das Phenylselenid des Genannten selbst im Vacuum stets nur unter Hinterlassung eines Zersetzungsrückstandes sieden soll, durch die trockne Destillation von Sulfobenzid mit Selen bei der Siedetemperatur des Quecksilbers glatt darstellen zu wollen. Die wirklichen aromatischen Selenverbindungen wären dann noch so gut wie unbekannt, und das wäre, ohne deren Bedeutung irgendwie zu überschätzen, schade mit Rücksicht auf ihre nicht uninteressante Stellung neben den entsprechenden Verbindungen des Schwefels.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

81. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Thianthren (Diphenylendisulfid) $C_{12}H_8S_2$ und Selenanthren. I.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Bei mässigem Erhitzen verbindet sich Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, mit Schwefel zu Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, Schmelzpunkt 60° (diese Berichte **26**, 2815) und ebenso Phenylselenid mit Selen zu Phenyldiselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$, Schmelzpunkt 63.5° (diese Berichte **27**, 1762). Bei einem analogen Versuch, auch Schwefel an das Diphenylselenid anzulagern, bemerkten wir in Folge von etwas stärkerem Erhitzen eine andauernde Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Diese Beobachtung veranlasste uns, Phenylsulfid (28 g) mit 2 Atomen Schwefel (9.3 g) zunächst in Gegenwart von Selen (2.5 g) — welches wir uns als Schwefelüberträger dachten — bis zum gelinden Sieden der Mischung zu erhitzen, wobei in der That ein anhaltender schwacher Strom von Schwefelwasserstoff entweicht. Nach etwa 30stündigem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt unter einem Druck von ca. 16 mm abdestillirt. Während hierbei das unterhalb 200° Uebergehende flüssig bleibt, oder doch erst nach einiger Zeit eine hauptsächlich aus Phenyldisulfid bestehende Krystallisation abscheidet, erstarrt der zwischen 200 und 240° destillirende Rest fast ganz zu einer nadlig-krystallinischen Masse. Dieselbe wurde zuerst mit kaltem, dann mit erwärmtem Alkohol ausgezogen und schliesslich aus einer grösseren Menge heissen Alkohols umkrystallisirt. Man bekommt dann lange, glänzende Prismen von blendender Weise, deren Schmelzpunkt bei 157.5 — 158.5° liegt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8S_2$.

Procente: C 66.66, H 3.70.

Gef. » » 66.37, » 4.06.

Weiterhin zeigte es sich durch Versuche, die wir Hrn. Dr. A. Roos verdanken, dass Schwefel schon für sich allein auf das Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, substituirend einwirkt. Sehr reichliche Bildung des Körpers $(C_6H_4)_2S_2$ findet bei etwa 30stündigem gelinden Siedenlassen von Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, mit 2 Atomen Schwefel statt; weiter fortgesetztes Erhitzen scheint jedoch auch noch tiefergehende Einwirkung des Schwefels, unter Bildung harzartiger Producte, zur Folge zu haben und erhöht daher die Ausbeute an reiner Substanz nicht wesentlich. Diese beträgt 20 — 30 pCt. der nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . S . C_6H_5 + 2S = (C_6H_4)_2S_2 + SH_2$$

möglichen Menge, wenn man das unter den angegebenen Bedingungen entstandene Reactionsproduct fractionirt destillirt, die unter 15 mm bei 205 — 215° übergehende Hauptmenge für sich auffängt und wie angegeben mit Alkohol reinigt. — Der Schmelzpunkt des Products lag bei 158 — 159°, unter 15 mm siedete der Körper bei 210—211°, und unter gewöhnlichem Druck gab das Quecksilberthermometer die directe Ablesung 353 — 354°, wobei übrigens Merkmale beginnender Zersetzung auftraten.

Analyse: Gef. Procente: C 66.68, 66.82, H 4.41, 4.25, S 30.25 (ber. 29.64).

Da das als Ausgangsmaterial dienende Phenylsulfid durch die Methode von Krafft und Vorster — Erhitzen von Sulfobenzid mit 1 Atom Schwefel — ein sehr leicht zugängliches Präparat geworden ist, stösst die Beschaffung grösserer Mengen der bei 159° schmelzenden Substanz auf keine Schwierigkeit. Der Körper ist identisch mit dem 1869 von Stenhouse (Ann. d. Chem. 149, 247) unter den Destillationsproducten des benzolsulfosauren Natrons aufgefundenen »Phenylensulfid«, Schmelzpunkt 159°; mit Schwefelsäure giebt er die schon damals beobachtete prächtige, purpurviolette Farbreaction. Graebe, welcher dieselbe Substanz aus Phenol und Schwefelphosphor gewann und 1874 (diese Berichte 7, 50) zugleich mit dem Diphenylensulfid, $\overline{C_6H_4 . S . C_6H_4}$, Schmelzpunkt 97°, näher untersuchte, zeigte durch die Dampfdichtebestimmung, dass die Molekularformel $C_{12}H_8S_2$ ist. Seine anfängliche Annahme, es liege in dem (nach ihm bei 154 — 155° uncorr. schmelzenden und bei ungefähr 360° siedenden) Präparat ein »Diphenylendisulfid«, $\overline{C_6H_4 . S_2 . C_6H_4}$, vor, ersetzte er bald durch die richtige Ansicht (Ann. Chem. Pharm. 179, 178), dass »hier ein dem von Claus kurz vorher entdeckten Azophenylen (Phenazin), $C_6H_4\begin{smallmatrix}N\\ \|\\ N\end{smallmatrix}C_6H_4$, analoger schwefelhaltiger Körper

$C_6H_4<^{S}_{S}>C_6H_4$, mit freilich unbestimmter relativer Stellung der Schwefelatome, gegeben sei.« Es kann indessen heutzutage schon von vornherein kaum zweifelhaft sein, dass die beiden Schwefelatome in Orthostellung in die Benzolringe eingreifen, und ein solches Anthracen, dessen beide mittlere Hydroxylgruppen durch Schwefelatome ersetzt sind, ist naturgemäss eine recht beständige und unter den wechselndsten Bedingungen entstehende Substanz. In der That wurde derselbe Körper 1878 auch direct aus Benzol erhalten von E. B. Schmidt (diese Berichte 11, 1168), welcher Chlorschwefel S_2Cl_2 auf Benzol bei Gegenwart von Zink einwirken liess, wobei Ströme von Salzsäure entwichen, jedoch kein Schwefelwasserstoff; aus einem Theil der zähflüssigen Reactionsmasse konnte durch Destillation unter gewöhnlichem Druck ausser $C_6H_5.SH$ und $C_6H_5.S.C_6H_5$ auch der Körper $(C_6H_4)_2S_2$, diesmal bei 156 — 157° schmelzend, in schönen Krystallen erhalten werden. Der Arbeit von Schmidt ganz analog sind Beobachtungen von Friedel und Crafts (Ann. Chim. Phys. (6) 1, 530), die Chlorschwefel SCl_2 mit Benzol in Gegenwart von Chloraluminium zusammenbrachten, und dabei neben $C_6H_5.SH$ und $C_6H_5.S.C_6H_5$ eine gewisse Menge von Krystallen erhielten, die nach ihnen bei 149° schmelzen und bei 495.5—497° constant sieden. Von denselben wurde später die Darstellung dieses Products durch Einwirkung von 80 g Schwefel auf 1 Kilo Benzol in Gegenwart von nicht weniger als 130 g Chloraluminium (wobei es fraglich ist, ob nicht zuerst Chlorschwefel entsteht) wiederholt, und dessen Identität mit dem Diphenylensulfid von Stenhouse und Graebe erkannt; der Körper schmilzt nach Friedel und Crafts nunmehr bei 153 — 154° und siedet bei 364 — 366° (statt bei 495.5 — 497°). Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass schon die geringe Menge von Krystallen, welche F. Schulze vor 25 Jahren (diese Berichte 4, 33) bei starkem Erhitzen von Benzol mit Schwefel erhielt, vielleicht nichts anderes waren, als dieselbe unter den verschiedenartigsten Umständen entstehende Substanz.

Von den letztgenannten Bildungsweisen des Körpers $C_{12}H_8S_2$ ist nach unseren Erfahrungen besonders die Chloraluminiumsynthese aus Benzol, neben der directen Schwefelung des Phenylsulfids, als Darstellungsmethode zu empfehlen, vorausgesetzt, dass man dieselbe vorsichtig ausführt, das gebildete Product zunächst einer Reinigung auf nassem Wege unterzieht und erst zuletzt den nahezu reinen Körper unter stark vermindertem Druck rectificirt. Zu einer Lösung von 2 Th. Chloraluminium in 12 Th. Benzol lässt man, unter Eiskühlung und Umrühren vermittelst einer Turbine, im Verlauf von 3—4 Stunden eine Mischung von 3.2 Th. Schwefeldichlorid mit 6 Th. Benzol langsam zerfliessen. In dem Maasse, wie die Salzsäureent-

wicklung nachlässt, bringt man die Mischung auf Zimmertemperatur und schliesslich durch allmähliches Erwärmen auf 40—45°. Die erhaltene Mischung wird hierauf in Wasser eingetragen, mit Salzsäure behandelt, und der abgeschiedene krystallinische Rückstand durch Filtration vom Oel getrennt; von letzterem destillirt man das überschüssige Benzol ab und wäscht die auch hier gebildeten Krystalle zur Beseitigung von Phenylsulfid mit etwas Aether. Die Producte werden nunmehr, um den beigemengten Schwefel zu entfernen, zweimal mit Natronlauge während 20—30 Minuten ausgekocht; der sodann hinterbleibende, schwach graue, krystallinische Rückstand liefert nach einer Rectification unter vermindertem Druck ein unter 15 mm bei 210° siedendes, nahezu reines, etwa noch aus Xylol zu krystallisirendes und dann bei 158—159° schmelzendes Product in recht guter Ausbeute.

Von Interesse in Bezug auf die Constitutionsfrage des »Diphenylendisulfids« ist eine Beobachtung von Jacobson und Ney, wonach dieser Körper aus Phenylendiazosulfid $C_6H_4.S.\overset{|}{N}:\overset{|}{N}$ durch Erhitzen auf 200—250° unter Stickstoffentwicklung entsteht; ebenso konnten dieselben Homologe gewinnen, z. B. aus Toluylendiazosulfid ein Ditoluylendisulfid $1,3,4-CH_3.C_6H_3:S_2:C_6H_3.CH_3$ vom Schmp. 116° (diese Berichte, 22, 911).

Ein mit dem vorstehenden vielleicht identisches Ditoluylendisulfid hat auf unsere Veranlassung Hr. Kaschau mit Hülfe der Chloraluminiumreaction direct aus Toluol und Schwefeldichlorid dargestellt, indem er die Reaction unter starker Abkühlung (auf —15°) einleitete und die Mischung erst zuletzt bis auf ca. 40° erwärmte. Derjenige Theil des Reactionsproductes, der unter 14 mm bei 228—231° siedete, schied beim Stehen in einem kühlen Raume Krystalle aus. Diese bildeten, durch Absaugen auf einer porösen Platte und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, feine glänzende Nadeln vom Schmp. 117—118° und der Zusammensetzung eines Ditoluylendisulfids $CH_3.C_6H_3:S_2:C_6H_3.CH_3$. Ausbeute vorläufig gering.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}S_2$.

Procente: C 68.85, H 4.92.
Gef. » » 68.63, » 5.23.

Aus der Geschichte des schon durch seine ungemein grosse Bildungstendenz und Beständigkeit interessanten »Diphenylendisulfids«, dessen bisherige, nicht sehr weit reichende Kenntniss man im Wesentlichen Stenhouse und Graebe verdankt, ergiebt sich, dass die Substanz, trotz einzelnen gelegentlichen Hindeutungen auf diesen Punkt, diejenige Stellung im System, in welcher sie leicht aufzufinden und der entsprechend sie eingehender zu studiren wäre, in der Literatur und in den Compendien bisher nicht einnimmt. Es ist

das vielleicht theilweise eine Folge des ihr anfänglich, mit Rücksicht auf die Möglichkeit, es liege ein Diphenylenderivat $C_6H_4 . C_6H_4 . S_2$ vor, gegebenen und späterhin verbliebenen Namens.

Allerdings hat auch jetzt noch diese Bezeichnung ihre Berechtigung, falls man von ihrer Mehrdeutigkeit absehen will. Die von uns Eingangs mitgetheilte Darstellungsweise führt vom Benzol ausgehend durch $C_6H_5 . SO_2 . C_6H_5$ und $C_6H_5 . S . C_6H_5$ hindurch. Letztere Substanz, das Phenylsulfid, ist indessen auch durch directe Substituirung des aromatischen Rings zu gewinnen, denn es entsteht, wie der Eine von uns gezeigt hat, durch Entamidirung[1]) aus dem Schwefelungsproduct des Anilins, dem Thioanilin von Merz und Weith. Dasselbe Phenylsulfid geht aber bei fortgesetzter Schwefelung ins Disubstitutionsproduct $C_6H_4<\begin{matrix}S\\S\end{matrix}>C_6H_4$ über. Von diesem Standpunkte aus gehört die so oft aufgefundene Substanz zwar neben das Phenylsulfid, und wäre dann als »Diorthophenylendisulfid« zu bezeichnen, ihre physikalischen Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten stellen sie dagegen auch in die Gruppe der dem Anthracen verwandten heterocyklischen Ringgebilde, und deshalb schlagen wir vor, den mehrdeutigen Namen Diphenylendisulfid aufzugeben und durch die einfache Bezeichnung Thianthren zu ersetzen.

Von Derivaten des Thianthrens hat bereits Graebe das oberhalb 300° schmelzende, unzersetzt sublimirende und destillirbare Diphenylendisulfon — Thianthrendisulfon — $C_{12}H_8S_2O_4$ durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt, und Friedel und Crafts haben bei Wiederholung von dessen Darstellung ein Präparat vom Schmp. 325° bekommen. Bei Anwendung von weniger Chromsäure erhielten die letzteren ein weniger weitgehendes Oxydationsproduct, das nach ihnen bei 241° schmolz und dessen Analyse zur Formel $C_{12}H_8S_2O_2$ führte.

In der Absicht, ein etwas weitergehendes Studium des Thianthrens auszuführen, haben wir zunächst dessen Oxydationsproducte eingehender studirt. Nachdem uns ein Versuch gezeigt hatte, dass Salpetersäure vom spec. Gew. 1.1 nur träge einwirkt, erhitzten wir je 5 g Thianthren mit 200 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 während mehrerer Stunden in einem Rundkolben mit angeschmolzener Steige-

[1]) F. Krafft, diese Berichte 7, 384 u. 1164. Dass das Thioanilin von Merz und Weith ein Para-Diamidophenylsulfid ist, weiss man mit Bestimmtheit bereits, seitdem das Dibromphenylsulfid $BrC_6H_4 . S . C_6H_4Br$ vom Schmp. 110°, welches direct aus Thioanilin dargestellt wurde, von Tassinari (Gazz. Chim. 22, 1. 504—507) aus Parabromanilin durch successive Diazotirung und Behandlung des Diazokörpers mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde.

röhre zu gelindem Sieden. Die Oxydation tritt sehr bald ein, indem die Substanz zu fein zertheilten Oeltröpfchen zergeht, die sich schon nach 1—2 Stunden ganz gelöst haben. Beim Erkalten scheidet sich das Product krystallinisch aus, wird abfiltrirt und gewaschen; trocken wiegt es 5 g und schmilzt alsdann unscharf und nicht ganz unzersetzt bei ca. 215°. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol wurden 3.5 g gelbliche Nadeln vom Schmp. 229° erhalten und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8S_2O_2$.

Procente: C 58.06, H 3.22.
Gef. » » 58.10, » 4.43.

Durch ein Reductionsgemisch von Zink und Eisessig lässt sich der Körper glatt zu Thianthren reduciren. Löst man 1 g der Substanz vom Schmelzpunkt ca. 229° in 30 g Eisessig, und erwärmt mit 5 g Zinkstaub zu gelindem Sieden, bis das Zink verbraucht ist, dann erhält man durch Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser, ungeachtet der kleinen Verluste, 0.8 g Thianthren nahezu rein (vom Schmp. 157°). Verdünnte Salpetersäure oxydirt, wie unten gezeigt werden wird, das Phenylsulfid mit der grössten Leichtigkeit zu Phenylsulfoxyd, $C_6H_5 . SO . C_6H_5$, ohne dass nebenher Diphenylsulfon (Sulfobenzid) auch nur in Spuren entstünde. Berücksichtigt man diese letztere Beobachtung, sowie auch die bekanntlich leicht erfolgende Reduction der Sulfoxyde zu Sulfiden, im Gegensatz zu der grossen Beständigkeit der Sulfone gegen Reductionsmittel, dann kann man das Oxydationsproduct vom ungefähren Schmp. 229° des Thianthrens nur als ein Thianthrendioxyd, $C_6H_4<^{SO}_{SO}>C_6H_4$, auffassen.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Thianthrendisulfoxyds in der Wärme, sogar schon bei seiner, daher auch kaum mit völliger Schärfe bestimmbaren Schmelztemperatur: indem es hierbei Umlagerung in einen beständigeren und höher schmelzenden Körper von gleicher Zusammensetzung erleidet. Eine im luftverdünnten Raume ausgeführte Destillation ergab unter 13 mm als Verflüchtigungstemperatur ca. 272—274°. Während aber der Schmelzpunkt 229° für die angegebene hohe Temperatur das Sieden einer geschmolzenen Substanz hätte erwarten lassen, konnte beim Versuch nur eine Sublimation beobachtet werden. In der That hatte sich das ursprüngliche Oxydationsproduct unter dem Einfluss der Hitze metamorphosirt, denn das in Alkohol sehr schwer lösliche Sublimat bildete feine weisse Nadeln mit dem hohen Schmelzpunkt 278 — 279°. Dass eine Aenderung der Zusammensetzung hierbei nicht eingetreten war, zeigte die Analyse.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8S_2O_2$.

Procente: C 58.06, H 3.22.
Gef. » » 58.34, » 3.61.

Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Verhalten des oxydirten Thianthrens scheint uns die folgende zu sein: Thianthren geht bei der Oxydation mit Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.2) in ein Thianthrendioxyd, $C_6H_4<^{SO}_{SO}>C_6H_4$, vom Schmp. 229° über. Unter dem Einfluss hoher Temperaturen, selbst schon bei der Schmelzwärme (wie leicht im Capillarröhrchen zu beobachten ist) verwandelt sich dieses Disulfoxyd, indem es eine Umlagerung oder partielle Selbstoxydation erleidet, wie sie ja öfter beobachtet wird, in Thianthrenmonosulfon, $C_6H_4<^{SO_2}_{S}>C_6H_4$, Schmp. 279°.

Um die Auffassung von der Oxydation des Thianthrens zu einem Disulfoxyd zu stützen, haben wir die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auch auf Phenylsulfid etwas näher untersucht und gefunden, dass man in der That auf diesem Wege bei Innehaltung der richtigen Bedingungen das Diphenylsulfoxyd, $C_6H_5.SO.C_6H_5$, mit Leichtigkeit und frei von Nitroproducten darstellen kann. Zu dem Zwecke wird 1 Theil Phenylsulfid mit 5 Theilen Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.10 am Rückflusskühler im Oelbad während etwa 15 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt; zweckmässig ist es, das Gefäss mit so flachem Boden zu nehmen, dass das Oel die wässrige Säure nicht völlig überschichtet, weil sonst plötzlich heftiges Aufkochen erfolgen kann. Schliesslich giesst man unter Umrühren in Wasser, worauf das Oel auch ohne stärkere Abkühlung leicht erstarrt, falls man nur die Anwendung einer Salpetersäure von höherem spec. Gewicht als angegeben vermieden hat. Das Product wird gewaschen, getrocknet und zweimal aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Ausbeute recht gut. Das Präparat schmilzt bei 70—70.5° und ist identisch mit dem von Colby und Loughlin aus Benzol und SO_2 oder $SOCl_2$ vermittelst Chloraluminium dargestellten Diphenylsulfoxyd (diese Berichte 20, 195). Den von diesen Autoren gemachten Angaben können wir noch beifügen, dass das Diphenylsulfoxyd unter einem Druck von 10 mm vollkommen unverändert bei 199—200°, unter 15 mm bei 210° destillirt; unter gewöhnlichem Druck kocht es bei ca. 340°, jedoch nicht ohne deutliche Anzeichen beginnender Zersetzung. Da uns daran gelegen war, die Art dieser letzteren näher kennen zu lernen, erhitzten wir eine Probe Diphenylsulfoxyd in einer Kohlendioxydatmosphäre während etwa zehn Stunden zu gelindem Sieden, wobei sich ein schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd bemerklich machte und ein kleiner Theil verkohlte. Das tiefer siedende Zersetzungsproduct wurde dann langsam abgetrieben; bei dessen Rectification ging Phenylsulfid vom Siedepunkt 290 — 293° über, Sulfobenzid war darin nicht enthalten und ebenso wenig im geringen Destillationsrückstande nachweisbar.

Hiernach verhält sich das Diphenylsulfoxyd dem Diphenylselenoxyd, $C_6H_5 . SeO . C_6H_5$, ganz analog: beide spalten in der Wärme ihren Sauerstoff ab, wenngleich das Sulfoxyd wesentlich beständiger ist als das Selenoxyd. Eine partielle Selbstoxydation, die z. B. aus Sulfoxyd neben 1 Mol. Sulfid 1 Mol. Sulfon hätte liefern können, wurde dabei aber weder in dem einen, noch in dem anderen Fall beobachtet. Wenn das Thianthrendisulfoxyd eine solche Selbstoxydation doch zeigt, so erfolgt letztere hier eben, weil es sich dabei nur um eine intramolekulare Umlagerung handelt.

Thianthrenmonosulfon, $C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 \\ S \end{matrix} C_6H_4$, Schmp. 279°, geht beim Erwärmen mit 1 Atom Schwefel, wie zu erwarten war, unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in Thianthren über. Nähert man sich bei dieser Reduction der obigen Schmelztemperatur, dann tritt die Umsetzung allemal mit grosser Heftigkeit ein.

Durch Oxydation mit Chromsäure erhält man unter geeigneten Bedingungen aus dem Thianthrendisulfoxyd unschwer das von Hrn. Graebe dargestellte Thianthrendisulfon, $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix} > C_6H_4$, vom Schmp. 321° (uncorr.). Man löst das Disulfoxyd in Eisessig, der es besonders in der Wärme reichlich aufnimmt, fügt auf 10 Theile Disulfoxyd 12 Theile Chromsäure (in Eisessig gelöst) zu und erhitzt im Oelbade während etwa 6 Stunden zu gelindem Sieden; indem man dann den Zusatz der nämlichen Chromsäuremenge zweimal wiederholt, setzt man das Kochen noch etwa einen Tag lang fort. Das erkaltete Oxydationsgemisch scheidet eine reichliche Krystallisation aus, die man filtrirt, wäscht und trocknet, um sofort (9.5—10 Theile) reines Thianthrendisulfon vom Schmp. 321° (uncorr.) zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8S_2O_4$.

Procente:	C 51.43,	H 2.86,	S 22.85.
Gef. »	» 51.56,	» 3.43,	» 22.43.

Erhitzen des Thianthrendisulfons mit 2 Atomen Schwefel auf die leicht wahrnehmbare Reactionstemperatur führt dasselbe, wie der Versuch zeigte, unter Abspaltung von 2 Mol. Schwefeldioxyd ebenso in Thianthren über, wie man aus Diphenylsulfon das Phenylsulfid erhält. Man hat $C_6H_4 : (SO_2)_2 : C_6H_4 + 2S = C_6H_4 : S_2 : C_6H_4 + 2SO_2$. Dieses und die leichte Umwandlung des Diphenylsulfons durch Selen in Diphenylselenid legte den Gedanken nahe, auch die beiden Sulfogruppen des Disulfons durch Selen zu ersetzen, und so ein dem Thianthren entsprechendes »Selenanthren« zu gewinnen. Ueber letzteres berichtet die nachfolgende Mittheilung.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

82. F. Krafft und A. Kaschau: Ueber Thianthren und Selenanthren, $C_{12}H_8Se_2$. II.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Zur Darstellung des Selenanthrens erhitzt man in einem zur Vacuumdestillation geeigneten Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage je 10 g Thianthrendisulfon, die man zuvor mit 5.7 g Selen sorgfältig verrieben hat. Man arbeitet in einer Kohlendioxydatmosphäre und erwärmt während mehrerer Stunden am einfachsten über freier, dem Kölbchen jedoch nicht zu sehr genäherter Flamme bis zum eben beginnenden, nur langsam fortschreitenden Zusammensintern der Mischung. Erst nach einer gewissen Zeit pflegt die Entwicklung von Schwefeldioxyd zu beginnen — andernfalls und bei zu scharfem Erhitzen ist dem Product schliesslich mehr oder weniger Thianthren und Phenylselenid beigemengt und die Reinigung dann mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Sobald die Reaction in wahrnehmbaren Gang gekommen ist, verläuft sie ruhig weiter nach der Endgleichung:

$$C_6H_4 : (SO_2)_2 : C_6H_4 + 2\,Se = C_6H_4 : Se_2 : C_6H_4 + 2\,SO_2.$$

Nach eintägigem Erhitzen hat sich bereits soviel Selenanthren gebildet, dass die Masse zusammenschmilzt; das Erwärmen wird auch jetzt noch etwa einen Tag lang stets bis zur eben sichtbaren Entwicklung von Schwefeldioxyd fortgesetzt und hierauf das entstandene Selenanthren im luftverdünnten Raum abdestillirt.

Unter 16 mm treibt man dabei nur das von 230—248° Destillirende in die Vorlage über, wo es als orangerothe Krystallmasse erstarrt. Je nach Umständen reagirt der kleinere oder grössere Rückstand bei fortgesetztem Erhitzen nochmals unter Entweichen von Schwefeldioxyd und weiterer Bildung von Selenanthren. Bei der wiederholten Rectification des Productes unter Minderdruck erhält man 6—7 g eines zwischen 5—6°, z. B. unter 14 mm bei 226—232° vollständig übergehenden Präparates, welches durch Waschen mit kaltem Alkohol und mit Aether, sowie durch eine Krystallisation aus heissem Eisessig oder Amylalkohol, oder aus Amyläther (Sdp. 172°) mit nur sehr geringem Verlust gereinigt werden kann. In Alkohol und in Aether löst sich die Substanz nur sehr wenig.

Das reine Selenanthren, $C_{12}H_8Se_2$, bildet schöne, fast völlig farblose flache Nadeln oder Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen, die bei langsamer Abkühlung einer verdünnten Eisessiglösung die Länge von mehreren Centimetern erreichen. Es schmilzt scharf und ohne die geringste Aenderung bei 180—181° und siedet unter 11 mm bei 223°. Des Vergleichs halber sei beigefügt, dass das analoge Thianthren, $C_{12}H_8S_2$, bei 158—159° schmilzt, und unter 11 mm bei 204°

siedet. Es unterscheidet sich also auch hier, wie in allen übrigen Fällen, die Selenverbindung nur äusserst wenig von dem analog aufgebauten Schwefelkörper und zwar, dem geringeren procentischen Unterschiede entsprechend, noch weniger wie ein Bromid von einem Chlorid. Die Analyse des Selenanthrens führte zu Zahlen, die es von dem zwei Atome Wasserstoff mehr enthaltenden Diphenyldiselenid mit Schärfe unterscheiden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8Se_2$.

Procente: C 46.45, H 2.58.

Gef. » » 46.56, 46.43, » 2.77, 2.82.

Seiner Bildungsweise und Zusammensetzung nach kann der neue Körper nur aufgefasst werden als ein Anthracen, dessen mittelständige CH-Gruppen durch Selenatome ersetzt sind: $C_6H_4<\overset{Se}{\underset{Se}{>}}C_6H_4$. Das Selenanthren ist somit die erste Substanz, in welcher an einer Ringbildung zwei Selenatome betheiligt sind.

Mit der nicht allzu grossen uns vorläufig zu Gebote stehenden Menge dieses werthvollen Körpers haben wir zu dessen genauerer Kenntniss zunächst einen Oxydationsversuch ausgeführt und dabei feststellen können, dass dessen Verlauf ganz mit den beim Phenylmonoselenid gemachten Erfahrungen übereinstimmt. Trägt man gepulvertes Selenanthren in sein 30faches Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 ein, so geht es vorübergehend in Lösung, krystallisirt jedoch schon in der Kälte in feinen weissen Nadeln wieder aus. Um das Product zu reinigen, wurde dasselbe bei den ersten Versuchen aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt, später jedoch wurden zur möglichsten Vermeidung einer Zersetzung durch Wasser die ausgeschiedenen Nadeln direct in der anfänglich verwendeten Säure 1—2 Stunden auf 60—70° erwärmt. Hierbei löste sich alles unter Gelbfärbung wieder auf, und nach der Abkühlung hatten sich schöne farblose Prismen ausgeschieden, die abgesaugt und im Vacuumexsiccator über Kalihydrat getrocknet wurden. Aus je 1.5 g Selenanthren resultirten 1.8 — 1.9 g trockene Substanz. Im Capillarröhrchen schmelzen diese Krystalle unter lebhaften Zersetzungserscheinungen bei 221°; eine scharf erhitzte Probe brennt momentan unter Flammenerscheinung ab. Aus Jodkaliumlösung setzt der Körper sofort Jod in Freiheit. Die Analyse der Substanz war theils wegen ihrer Zersetzlichkeit schwierig, theils weil dieselbe andererseits auch noch die Eigenthümlichkeit der Selenverbindungen zeigte, bei etwas zu rasch geleiteter Verbrennung, in Folge ihrer geringen Verwandtschaft zum Sauerstoff in der Wärme, in Spuren unverbrannt über das erhitzte Bleichromat hinweg zu destilliren.

Analyse: Gef. Proc.: C 33.38, 33.07, H 2.21, 2.13, N 6.59, 6.63.

Hiernach scheint ein Anlagerungsproduct von Salpetersäure an Selenanthren vorzuliegen, $C_{12}H_8Se_2 + 2\,NO_3H$, für das sich berechnen würde:

Procente: C 33.02, H 2.29, N 6.42.

Um aus diesem Salz die freie Base abzuscheiden, wurde dasselbe in fein gepulvertem Zustande mit Natronlauge übergossen und das Gemenge während 5—6 Stunden bei Zimmertemperatur digerirt, wobei völlige Umsetzung des Nitrates stattfindet. Nachdem sodann die Natronlauge durch Einleiten von Kohlendioxyd abgestumpft war, wurde im stark luftverdünnten Raume zur Trockne gebracht. Dem Trockenrückstand wurde die organische Base durch erwärmten Alkohol entzogen, nach dem Verjagen des letzteren Spuren anorganischer Beimengung durch wiederholtes Auswaschen mit wenig kaltem Wasser entfernt und das erhaltene Diselenoxyd im Vacuum getrocknet. Aus 1.85 g Nitrat konnten so 0.94 g farbloses und krystallinisches Selenanthrendioxyd, $C_6H_4<\begin{matrix}SeO\\SeO\end{matrix}>C_6H_4$, erhalten werden. Bei 270° schmilzt das Diselenoxyd unter lebhafter Gas-(Sauerstoff-)entwicklung. Die Verbrennung des Körpers wurde wiederum im Sauerstoffstrome ausgeführt:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8Se_2O_2$.

Procente: C 42.10, H 2.34.

Gef. » » 41.68, » 2.44.

Die Natur des Körpers ergiebt sich mit Sicherheit aus seiner Zersetzung beim Erhitzen auf 270°, indem die farblose Substanz hierbei unter Aufschäumen und Sauerstoffabspaltung die Gelbfärbung des rohen Selenanthrens annimmt, dessen Schmelzpunkt (180°) sie auch bereits nach dem Erstarren, mit aller Schärfe aber nach einer Krystallisation aus Eisessig zeigt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich, dem Thianthren ähnlich, auch das Selenanthren mit prächtig blauer Färbung, die beim Eingiessen in Wasser wieder verschwindet. Eine ähnliche Reaction giebt übrigens auch schon das Phenylselenid, jedoch verschwindet bei diesem letzteren die Färbung schon von selbst wieder nach kurzer Zeit.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

83. Eug. Bamberger: Experimentalbeiträge zur Chemie der Diazoverbindungen.

[XXV. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 10. Februar).

Dass die Verschiedenheit der isomeren Diazoverbindungen auf räumlichen Ursachen beruht, habe ich zwar stets für möglich, aber auch stets für unwahrscheinlich erklärt. Meine neuesten Beobachtungen sind nicht dazu angethan, diesen Standpunkt zu ändern — viel eher, ihn zu befestigen.

In Bezug auf Diazosäuresalze, welche ich von nun ab auch als Alphyl›diazonium‹salze bezeichnen werde [1]), herrscht nachgerade Einigkeit zwischen Hrn. Hantzsch und mir. Ersterer hat die ›Hydrattheorie‹ [2]) nach der ihr zu Theil gewordenen Kritik [3]) bald wieder aufgegeben und die Blomstrandformeln acceptirt — unerwarteter Weise, denn er hatte die letzteren noch kurz zuvor trotz meiner wiederholten Empfehlungen zurückgewiesen [4]).

In Bezug auf die Diazometallsalze aber und die hypothetischen Stammsubstanzen derselben, die Diazohydroxyde, gehen die Meinungen auseinander. Hr. Hantzsch behauptet, streng bewiesen zu haben, dass ihr Isomerieverhältniss räumlicher Art sei



Normales Salz — Isosalz;

ich bestreite diese Möglichkeit zwar auch jetzt nicht, neige aber nach wie vor zu der in den Structurformeln



wiedergegebenen Auffassungsweise [5]). Da Speculationen in solcher Streit-

---

[1]) Diese von Hrn. Hantzsch herrührende Bezeichnung ist viel zweckmässiger als die früher von mir vorgeschlagene Alphylazonium. (Diese Berichte 28, 445.)

[2]) Diese Berichte 28, 676. [3]) Journ. prakt. Chem. 51, 585.

[4]) Diese Berichte 28, 679, 686.

[5]) Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass nicht einmal die Thatsache der Isomerie der Diazometallsalze unzweifelhaft feststeht; bisher kennt man kein Paar, dessen Glieder die gleiche Formel $R.N_2.OMe$ besitzen. Es sind übrigens auch noch andere als die oben angeführten Formeln möglich, deren Discussion indess zur Zeit zwecklos ist. Thatsächlich wissen wir über die Formelbeziehungen der Diazometallsalze garnichts Bestimmtes. Ich wende nur der Kürze halber hier und später den Ausdruck »isomere Salze« an.

Hr. Hantzsch hat im letzten Sommer einige für die Theorie der Diazometallsalze wichtige und der sterischen Auffassungsweise sehr günstige An-

frage nicht weiter führen, so bemühte ich mich um die Auffindung neuer Thatsachen. Die Mittheilung derselben bildet den Inhalt dieser Abhandlung.

Man weiss über die Chemie der Diazometallsalze (oder gar der Hydroxyde) bisher so gut wie Nichts; bis auf einen Ausnahmefall sind diese Körper in reinem Zustand überhaupt nicht bekannt. Das von Griess beschriebene und analysirte »Diazobenzolkalium« ist — wie sich ergeben wird — in Wirklichkeit Isodiazobenzolkalium und auch das von Schraube und Schmidt neuerdings isolirte »normale Diazobenzolkalium« ist ein Gemisch von diesem und dem isomeren Salz. Die einzige, vielleicht in reinem Zustand bekannte Diazometallverbindung ist das Dinatriumsalz der Diazosulfanilsäure; allein der Darsteller — Hr. Hantzsch — hat sich bei der Untersuchung desselben auf einige kryoskopische Bestimmungen beschränkt, aus welchen in Bezug auf den Chemismus dieser Verbindung Wenig oder Nichts zu entnehmen ist. Uebrigens ist gerade dieses sulfonirte Diazosalz das ungeeignetste, welches man wählen kann, wenn man die chemische Natur der Diazometallsalze kennen zu lernen wünscht, deren eigenthümliches, an anderen Repräsentanten leicht zu beobachtendes Verhalten gerade durch die Anwesenheit der Sulfogruppe verdeckt wird. Wenn Hr. Hantzsch aus der »in jeder Hinsicht bestehenden Aehnlichkeit« der isomeren Diazosulfonate $C_6H_4<^{N_2ONa}_{SO_3Na}$ auf die Steröomerie der Diazometallsalze schliesst, so begeht er den Fehler unberechtigter Verallgemeinerung.

Nach meinen neuesten Erfahrungen könnte man eher das Gegentheil behaupten: dass nämlich die normalen Diazometallsalze den isomeren »in jeder Hinsicht unähnlich sind.« Man wird aus dem Folgenden ersehen, wie berechtigt ich war, zu sagen, »dass der von Hantzsch mit so liebevoller Ausführlichkeit geschilderte »Parallelismus« zwischen Oximen und Diazoverbindungen in Wirklichkeit sich nicht zu erkennen gegeben hat.«

Was zunächst die Entstehung der Diazometallsalze aus Diazoniumsalzen Alph.$\overset{X}{N}$:N betrifft (s. den experim. Theil), so konnte in zahlreichen Fällen das Auftreten intensiv gelb gefärbter Zwischenproducte wahrgenommen werden, welche sich mehr oder minder rasch bei weiterer Einwirkung des Alkalis in die ungefärbten Diazometallsalze umwandeln und wahrscheinlich identisch sind mit den später abzuhandelnden Diazoanhydriden. Ich vermuthe daher,

---

gaben veröffentlicht. Ich werde demnächst nachweisen, dass dieselben ausnahmslos auf fehlerhafte Versuche zurückzuführen und daher als nicht vorhanden zu betrachten sind.

dass die Entstehungsweise des (als Beispiel gewählten) Diazobenzolkaliums aus dem Chlorid in den durch folgende Gleichung [1]) gegebenen Phasen verläuft:

$$C_6H_5 . \underset{\cdots}{\underset{N}{N}} . Cl \rightarrow C_6H_5 . \underset{\cdots}{\underset{N}{N}} - O - \underset{\cdots}{\underset{N}{N}} . C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 . \underset{\cdots}{\underset{N}{N}} . OK$$

Derartige gelbe Zwischenproducte wurden beobachtet bei Darstellung der Diazometallsalze des Anilins, *p*-Toluidins, Ortho- und Parachloranilins, *p*-Bromanilins, *o*,*p*-Dibromanilins, Pseudocumidins. —

Alle bisher studirten Diazoalkalisalze zeichnen sich — in bemerkenswerthem Gegensatz zu den Isomeren — durch eine eigenthümliche Reaction gegenüber den Alkoholen der Fettreihe (Methyl und Aethylalkohol) aus: sie erzeugen momentan und in der Kälte Diazoester [2]), welche häufig an ihrem charakteristisch penetranten Geruch [3]) wahrgenommen werden können:

$$Alph . \underset{\cdots}{\underset{N}{N}} . OH \rightarrow Alph . N_2 . OCH_3.$$

Möglich, dass die Diazometallsalze an dieser Reaction nicht als solche, sondern in Form der durch hydrolytische Spaltung aus ihnen hervorgehenden Hydroxyde betheiligt sind.

Isodiazometallsalze zeigen diese Erscheinung ebensowenig wie freie Isodiazohydroxyde; ich überzeugte mich davon an den Beispielen des Isodiazobenzols, *p*-Isodiazotoluols, *p*-Chlor- und *p*-Bromisodiazobenzols, *p*-Nitroisodiazobenzols und einiger Andrer.

Die Eigenschaft, durch Alkohole so leicht esterificirbar zu sein, theilen die Diazohydroxyde mit gewissen, von Decker untersuchten Chinoloniumhydroxyden.

Die auffallend leichte Esterificirbarkeit erklärt vielleicht einen weiteren Unterschied zwischen normalen und Isodiazometallsalzen, welchen ich in Bezug auf die Beständigkeit der alkoholischen Lösungen beobachten konnte. Es sei beispielsweise angeführt, dass alko-

---

[1]) Ich benütze hier und später zur Formulirung der Diazoanhydride die Blomstrand-Symbole (mit fünfwerthigem N) natürlich nur als vorläufige; diese Formelfrage bleibt so lange unentschieden, als es diejenige der Diazometallsalze ist.

[2]) In welcher Menge, lasse ich dahingestellt. Hrn. Hantzsch's Bemerkung (diese Berichte 28, 3237), dass ich die Diazoester »für Isoverbindungen halte« ist ungenau. Meine letzten Worte darüber lauteten (Diese Berichte 28, 829): »Ueber die Diazoester lässt sich ein abschliessendes Urtheil noch immer nicht fällen. (Diese Worte druckte ich absichtlich gesperrt!); aus theoretischen Gründen scheint es mir jetzt wahrscheinlicher, dass sie der Isoreihe angehören, obwohl man bisher veranlasst war, sie der normalen zuzuweisen«. Einen bestimmteren Standpunkt wage ich auch heute nicht einzunehmen.

[3]) Diese Berichte 28, 228, 233.

holisches Normal-Diazobenzolkalium nach dreiviertelstündigem Stehen bei 0° sein Kupplungsvermögen vollständig eingebüsst hatte, während dasselbe beim Isomeren unter gleichen Umständen noch nach 11 Tagen sehr kräftig war. Alkoholische Lösungen von normalem *p*-Chlor- und *p*-Bromdiazobenzolkalium sind zwar erheblich beständiger (bewahren ihr Kupplungsvermögen viele Tage lang bei 0°), immerhin zeigen auch sie sehr viel geringere Haltbarkeit als die isomeren Salze unter gleichen Umständen. Auch die wässrigen Lösungen normaler Salze verändern sich nach einigem Stehen unter Trübung, Schaumbildung und schliesslich Flockenabscheidung, während die Lösung der Isomeren unter gleichen Bedingungen und in der gleichen Zeit völlig klar bleibt [1]).

Ein fernerer, bemerkenswerther Unterschied tritt im Verhalten der isomeren Diazobenzolkaliumsalze gegen Natriumamalgam zu Tage: das normale wird — abgesehen von etwas Harzbildung — kaum angegriffen und verwandelt sich nicht — wenigstens nicht in irgendwie erheblicher Weise — in Phenylhydrazin, während diese Base mit grösster Leichtigkeit (in einer Ausbeute von 72—75 pCt. der Theorie) aus dem Isodiazobenzolkalium erhalten werden kann.

Der wichtigste (und besonders sorgfältig studirte) Unterschied der isomeren Diazometallsalze zeigt sich im Verhalten gegen Säuren:

Isodiazokaliumverbindungen erzeugen unter allen Umständen mit Essig- oder Mineralsäure die ihnen in Bezug auf Farbe und Reactionen durchaus entsprechenden Isodiazohydroxyde

$$Alph . N_2 . OK \rightarrow Alph . N_2 . OH,$$

welche — je nach der Natur der einzelnen Versuchsobjecte ölig oder krystallisirt — momentan durch die verdünntesten Lösungen von Alkalien, Carbonaten und Ammoniak unter Rückbildung der Isodiazosalze aufgenommen werden. Von dieser Thatsache überzeugte ich mich gelegentlich der Darstellung der Hydroxyde des Isodiazobenzols, Isodiazo-*p*-toluols, *p*-Chlor- und *p*-Bromisodiazobenzols, α- und β-Isodiazonaphtalins und isodiazobenzolsulfonsauren Kaliums. Alle diese Substanzen sind farblos; Ortho- und Paranitroisodiazobenzol — in Folge der Anwesenheit der Nitrogruppe — schwach gelb. Letzteres wurde, was bei den meisten Uebrigen wegen allzu schneller Selbstzersetzung nicht möglich ist, analysirt und entsprechend der Hydroxydformel $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ N_2OH \end{matrix}$ zusammengesetzt gefunden. Das einzige ausserdem noch

[1]) Sowohl wässrige wie alkoholische Lösungen von *p*-Chlor- und *p*-Bromdiazobenzolkalium isomerisiren sich theilweise bei mehrtägigem Stehen. Obige Angaben über die Stabilitätsunterschiede von normalen und Isolösungen beziehen sich auf $C_6H_5 . N_2OK$; $C_6H_4CH_3 . N_2OK$; $C_6H_4Cl . N_2OK$; $C_6H_4Br . N_2OK$.

Bei der v. Baeyer'schen Permanganatprobe zeigten sich sowohl normale wie Isodiazometallsalze beständig.

bisher als analysirbar befundene Isodiazohydrat — das des isodiazobenzolsulfonsauren Kaliums — ist auf Grund einer vollständigen Analyse als $C_6H_4<^{SO_3K}_{N_2OH} + H_2O$ zu formuliren. Ich erwähne das, weil die Zusammensetzung freier Isodiazohydroxyde bisher nicht ermittelt worden ist. Die Belegzahlen werden, um diese Abhandlung nicht noch mehr anschwellen zu lassen, später veröffentlicht werden.

Ganz anders verhalten sich die normalen Diazometallsalze gegen Säuren. Sie liefern — unter bestimmten, oft eng begrenzten Bedingungen — intensiv gelb gefärbte Producte von enorm explosivem Charakter, welche nach ihrem gesammten Verhalten und nach den Resultaten der unten angeführten Analyse nicht die Diazohydroxyde, sondern deren Anhydride sind. Ich werde sie als Diazoniumoxyde oder auch als Diazoanhydride bezeichnen. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzen sie die Formel $Alph.N_2.O.N_2.Alph$, so dass die Einwirkung von Säuren auf normale Diazometallverbindungen folgendermaassen zu symbolisiren wäre:

$$2\,(Alph.N_2.OK) + 2\,(CH_3COOH) = 2\,(CH_3COOK) + (Alph.N_2)_2O + H_2O.$$

Ich wage für die gegebene Formel deshalb nicht mit voller Bestimmtheit einzutreten, weil unter allen bisher zu meiner Kenntniss gelangten Diazoniumoxyden nur ein einziges, das des *p*-Chlordiazobenzols, — und auch dieses nur nach wochenlangen, gefahrvollen Versuchen — zur Analyse gebracht werden konnte und weil die schliesslich ohne Unfall durchgeführten Halogenbestimmungen Werthe ergaben, welche sich von den theoretischen in einzelnen Fällen bis fast auf 1 pCt. entfernen. Wenn man aber die Unmöglichkeit einer Reinigung so enorm explosiver Substanzen berücksichtigt, wenn man ferner die Schwierigkeiten bedenkt, welche den analytischen Operationen im Weg stehen, so wird man den Grad der bei zahlreichen Analysen erreichten Annäherung hinreichend erachten, um jene Formulirung nicht unberechtigt zu finden. Auf alle Fälle scheint mir die Hydratformel $Alph.N_2.OH$ für diese Körper nicht nur durch ihr Verhalten, sondern auch durch das Analysenergebniss ausgeschlossen zu sein. Als Stütze für die Anhydridformel $R.N_2.O.N_2.R$ darf ich vielleicht auch die Existenz des kürzlich (diese Berichte 29, 272) von mir beschriebenen Diazosulfids anführen, welches bewiesenermaassen die Zusammensetzung $R.N_2.S.N_2.R$ besitzt und, wie ich glaube, eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den gelben Diazoniumoxyden zeigt.

Die Eigenschaften der letzteren — sämmtlich in Uebereinstimmung mit ihrer Anhydridnatur — sind folgende [1]):

[1]) Die folgenden Reactionen sind nicht sämmtlich bei jedem einzelnen Oxyd, sondern theilweise bei den einen, theilweise bei den anderen durchgeführt, wie aus dem experimentellen Theil zu ersehen ist.

1. Sie sind ausserordentlich explosiv; einzelne, wie z. B. Benzol- oder *p*-Toluoldiazoniumoxyd, in höherem Grade wie Chlorstickstoff, denn dieser ist in trocknem Zustand existenzfähig und sogar bis zu einem gewissen Grade gegen Temperaturerhöhung unempfindlich, das Diazobenzol- oder -toluolanhydrid aber explodirt unfehlbar von selbst, sobald man es durch Aufstreichen auf porösem Thon auch nur halbwegs zu entwässern versucht; die Explosion erfolgt alsdann ohne den geringsten Anstoss, bei gewöhnlicher Temperatur, lediglich als Folge des Feuchtigkeitsverlustes. Wenn man das Oxyd auf poröses Porzellan bringt, so ist man sicher, dass nach Verlauf von ½ bis 1 Minute, sobald die unteren Partieen halbtrocken gesaugt sind, ein lauter Knall erfolgt. Dass die Explosionswelle auch die inmitten einer Kältemischung befindliche und reichlich mit Eis durchsetzte Substanz zur Detonation bringen kann, davon wird im experimentellen Theil ein drastisches Beispiel gegeben werden.

Das Benzol- und *p*-Toluoldiazoniumoxyd hat übrigens, auch wenn es von Wasser und Eis umgeben ist, nur eine Lebensdauer von wenigen Minuten; nach dieser Zeit ist es zu einer schmutzig-braunen, harzigen, ganz unexplosiven Masse zersetzt, welche ihren Reactionen nach die entsprechende Diazoamidoverbindung zu enthalten scheint.

2. Sämmtliche Diazoanhydride sind von intensiv gelber Farbe, ihre Stammsubstanzen — die Diazometallsalze — dagegen farblos. Dass Metallhydroxyde farblos, ihre Anhydride aber gefärbt sein können, zeigen die Beispiele des Bleies, Zinns, Wismuths, Silbers u. s. w.

3. Die gelben Diazoanhydride wandeln sich unter der Einwirkung von Alkalien wieder in die farblosen Diazometallsalze um, aber nicht momentan, sondern im Verlauf mehr oder minder langer Zeit. Bei dem Toluoldiazoniumoxyd vollzieht sich diese Salzbildung allerdings sehr rasch, fast momentan (Soda löst nicht ganz so schnell wie Natron), bei den parabalogenisirten erheblich langsamer: je nach der Concentration der Lauge und dem physikalischen Zustand des Anhydrids sind 5 Minuten bis Stunden erforderlich. Die Erscheinungen bei der Einwirkung der Alkalien erinnern an den allmählichen Uebergang eines Säureanhydrids in das entsprechende Salz [1]).

4. Mineralsäuren — ebenso Essigsäure — führen die Diazoanhydride in Diazoniumsalze Alph . $\overset{X}{N}$: N über. Beim Toluoldiazonium-

[1]) Es wäre nicht unmöglich, dass die frische Fällung die Diazohydroxyde darstellt oder enthält und dass diese sich dann alsbald anhydrisiren (vergl. das Verhalten dieser Körper im experimentellen Theil). Es ist auch nicht ganz ausgeschlossen (wenn auch sehr unwahrscheinlich), dass die aus Diazobenzol- und -toluolkalium abgeschiedenen, durch Säuren und Alkalien sehr schnell lösbaren, gelben Körper die Diazohydroxyde sind. Ich kann dies deshalb nicht absolut verneinen, weil sie nicht analysirbar sind.

oxyd erfolgt dieser mit Lösung und Entfärbung verbundene Vorgang augenblicklich, bei den halogenisirten Oxyden dauert er — sobald dieselben einmal ausgeschieden sind — auffallend lange, bisweilen stundenlang.

5. Diazoniumoxyde verwandeln sich, mit Fettalkoholen übergossen, schon in der Kälte in Diazoester; anscheinend übrigens nur in geringem Betrage:

$$(Alph.N_2)_2O + (CH_3OH)_2 = (Alph.N_2.OCH_3)_2 + H_2O.$$

Diazomethylester

6. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen erzeugen sie bereits bei sehr niederen Temperaturen und unter heftigen Reactionserscheinungen neben Stickstoff Diphenyl bezw. dessen Abkömmlinge, z. B.:

$$(C_6H_4Cl.N_2)_2O + (C_6H_6)_2 = 2(C_6H_4Cl.C_6H_5) + N_4 + H_2O.$$

Chlordiphenyl

Beim Diazotoluolanhydrid ist die Einwirkung auf Toluol eine so stürmische, dass sie sich bei Verwendung einer Substanzmenge von 0.1 bis 0.15 g zu einer regelrechten, mit Knall und Flammenerscheinung verbundenen Explosion steigert, selbst wenn das der Oxydeinwirkung ausgesetzte Toluol auf -5^0 abgekühlt wird. Ein bei einer derartigen Operation zufällig auf dem Boden des Becherglases befindlicher Platinconus erwies sich nachher als völlig platt geschlagen.

7. Durch aromatische Basen werden die Diazoniumoxyde in Diazoamidoverbindungen übergeführt, z. B.

$$(C_6H_4.Cl.N_2)_2O + (NH_2C_6H_5)_2 = 2(C_6H_4Cl.N_2.NHC_6H_5) + H_2O$$

Chlordiazoamidobenzol.

8. Durch Ammoniak in Bisdiazoamidoverbindungen:

$$(C_6H_4.CH_3.N_2)_2O + NH_3 = (C_6H_4.CH_3.N_2)_2NH + H_2O$$

Bistoluoldiazoamid.

9. Durch Brom in Diazoperbromide.

10. Durch Phenylmercaptan, wie es scheint (vergl. den exp. Theil), in Thiodiazophenylester z. B.

$$(C_6H_4Cl.N_2)_2O + (HS.C_6H_5) = 2(C_6H_4.Cl.N_2.SC_6H_5) + H_2O.$$

11. Durch Jod in Jodsubstitute des dem Diazoniumoxyd zu Grunde liegenden Stammkörpers z. B.

$$(C_6H_4.Br.N_2)_2O \rightarrow 2(C_6H_4BrJ).$$

Ob die letzt angeführte Reaction den Diazoanhydriden als solchen eigen ist, ist sehr fraglich; der im experimentellen Theil dargelegte Reactionsverlauf spricht nicht dafür.

Wie schon bemerkt, sind die Entstehungsbedingungen der Diazoanhydride eng umgrenzt und unter Umständen nicht leicht zu treffen. Das gilt insbesondere vom Diazobenzol- und *p*-toluolanhydrid. Ueberschreitet man z. B. die in der später zu gebenden Vorschrift verlangte Eismenge bis zum Verbrauch von 1 g (statt 0.5 g), so ent-

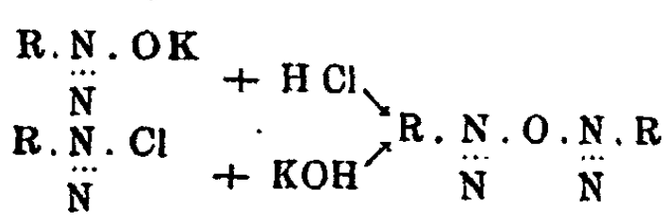
steht das gelbe Oxyd, welches sich bei Einhaltung richtiger Verhältnisse als dicker Brei abscheidet, überhaupt nicht — auch nicht einmal andeutungsweise. Nachdem diese merkwürdige Substanz bereits mehrmals mit bestem Erfolg dargestellt war, missglückten wiederum unter 10 Versuchen 8 vollständig. Hat man sich aber einmal auf die Operation eingeübt, so darf man jedesmaligen Erfolges sicher sein. Beim Diazobenzolanhydrid sind die Verhältnisse noch difficiler.

Die Darstellung der übrigen ist weniger subtil; immerhin wird beispielsweise auch aus dem *p*-Chlordiazobenzolkalium mittels Essigsäure keine Spur des Oxyds erhalten, wenn die Lösung nicht eine gewisse Concentration erreicht; bei zu grosser Verdünnung ist nicht einmal vorübergehende Gelbfärbung zu beobachten, was vielleicht darauf hinweist, dass in diesem Fall das primär erzeugte Diazoniumhydroxyd — ohne die Zwischenstufe des Anhydrids zu durchlaufen — unmittelbar in das Diazoacetat übergeht.

Die aus den Lösungen der Diazometallsalze durch Säuren abgeschiedenen gelben Anhydride können auch aus den gewöhnlichen Diazosalzen (Diazoniumsalzen) mittels alkalischer Agentien erhalten werden. Ich überzeugte mich von dieser Thatsache an den Nitraten oder Chloriden des *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *m*-Chlor-, *m*-Brom-, *p*-Nitro-*m*-Nitrodiazobenzols; beim Diazobenzol- und *p*-Toluolnitrat dagegen konnten die zur Isolirung der gelben Oxyde erforderlichen Versuchsbedingungen bisher nicht getroffen werden.

Die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Präparate wurde in dem Falle des *p*-Chlordiazoniumoxyds mit besonderer Sorgfalt festgestellt, indem sämmtliche Reactionen sowohl mit dem einen wie dem anderen Product durchgeführt wurden.

Diese, durch die Symbole



illustrirte Thatsache, welche in den von mir bevorzugten Formeln wohl ungezwungener zum Ausdruck kommt als in denen des Hrn. Hantzsch, scheint mir für die Theorie der Diazometallsalze von Wichtigkeit zu sein. In präparativer Beziehung ist sie bemerkenswerth, weil die Darstellung der gelben Anhydride aus Diazoniumsalzen bequemer und ausgiebiger ist als aus Diazometallsalzen.

Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass schon der Altmeister der Diazochemie, Peter Griess, einzelne (halogenisirte) Diazoanhydride unter Händen gehabt und für freie »Diazobenzole« erklärt hat.

Er hat sie aber wegen ihrer »ausserordentlich gefährlichen« Eigenschaften weder analysirt noch näher untersucht[1]).

Die Thatsache, dass farblose Ammoniumsalze in wässriger Lösung durch Alkalien in gelbe Oxyde umgewandelt werden, besitzt bereits ihr Analogon in der Chemie des Papaverins, dessen ungefärbtes Bromäthylat beim Erwärmen mit Kalilauge ein intensiv gelbes Oxyd abscheidet[2]):

$$C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Br \rightarrow (C_{20}H_{21}.NO_4C_2H_5)_2O.$$

Papaverinbenzylchlorid giebt ebenfalls bei der Einwirkung heisser Alkalien ein gelbes Oxyd, Papaverinmethyljodid dagegen ein gelbes Hydroxyd. —

Das Verhalten der Diazometallsalze ist also — wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen — keineswegs so, wie »von Stereoisomeren zu erwarten« wäre. —

Gelegentlich der Darstellung der verschiedenen Diazometallsalze wurde meine Aufmerksamkeit von selbst auf die Bedingungen gelenkt, unter welchen sich dieselben in die Isosalze verwandeln. Man nimmt bekanntlich an, dass diese »Isomerisation« unter dem Einfluss alkalischer Agentien erfolgt; werden doch die Isodiazoverbindungen aus den normalen durch Alkalien — oft unter Anwendung höherer Temperatur — dargestellt. Dieser Auffassung scheint nur eine gelegentliche Bemerkung von Hrn. Hantzsch zu widersprechen, der zufolge die »Isomerisation des »Syn-« in das »Anti«diazobenzolsulfonsaure Natrium proportional dem Zusatz von Alkali gehemmt wird«[3]). Welche Ansicht der genannte Autor in Betreff der Isomerisationsbedingungen vertritt, ist aus den etwas unbestimmten Andeutungen der betreffenden Abhandlung nicht klar zu ersehen; wenn ich ihn recht verstehe, so bringt er dieselben mit dem Krystallwassergehalt der normalen Salze in Verbindung. Uebrigens hat er sich mit der Isomerisationsfrage schon deswegen wenig beschäftigt, weil er nur die normalen diazobenzolsulfonsauren Alkalien in Händen gehabt hat.

Ich habe mich an einer Reihe von Beispielen überzeugt, dass die Gegenwart der Alkalien die Isomerisation normaler Diazometallsalze nicht nur nicht begünstigt, sondern im Gegentheil erschwert, kann also die oben citirte, auf einen vereinzelten Fall bezügliche Be-

[1]) Philosoph. Transactions 1864, 699, 706, 707. Ich selbst bin dem *p*-Bromdiazobenzolanhydrid schon früher einmal begegnet, habe es aber damals auf Grund seiner Entstehungsweise und seines Aussehens irrthümlicher Weise für eines der v. Pechmann'schen Bisdiazoamidoverbindungen angesprochen. Diese Berichte 28, 831. Ueber das Griess'sche »Bromdiazobenzolkalium« s. den exp. Theil.

[2]) Stransky, Monatsh. f. Chem. 9, 753, vergl. auch Decker, Journ. prakt. Chem. 47, 235.

[3]) Diese Berichte 28, 2007.

merkung des Hrn. Hantzsch von allgemeinerem Standpunkte aus bestätigen. Alle von mir bereiteten Diazometallverbindungen enthielten, da sie aus concentrirter alkalischer Lösung abgesaugt und meist nicht noch einmal umkrystallisirt wurden, mehr oder weniger freies Alkali. Dieser Umstand bewirkte, dass dieselben — in einer kohlensäurefreien Atmosphäre aufbewahrt — ihr directes Kupplungsvermögen viele Tage lang[1]) in ungeschwächtem Maasse behielten, sich demgemäss nicht wesentlich isomerisirten. Sobald aber eine Substanzprobe, auf Thon ausgebreitet, der Luft ausgesetzt wurde, zeigte sie sich nach Verlauf einer Stunde vollständig umgelagert. Die Wirkung der Kohlensäure ist sehr deutlich zu beobachten, wenn man Diazobenzol- oder *p*-toluolkalium einerseits in einem Kali-Exsiccator, andrerseits in einem Schwefelsäureexsiccator, in welchen einige Blasen Kohlensäure (nicht mehr!) eingeführt sind, aufbewahrt: die erste Probe ist noch nach Tagen unverändert, die zweite nach einer Stunde gänzlich in das Isomere verwandelt. Diazobenzol- und toluolkalium scheinen der Isomerisation im Kali-Exsiccator länger als die beiden halogenisirten Diazometallsalze zu widerstehen.

Erwärmen begünstigt die Isomerisation in deutlich erkennbarer Weise; eine auf einem Platindeckel ausgebreitete Probe von Diazobenzol-(*p*-toluol-*p*-chlorbenzol-*p*-brombenzol)kalium, einige Male über der Spitze einer Bunsenflamme hin und her bewegt, war in dieser kurzen Zeit von kaum 1 Minute so vollständig in das Isosalz verwandelt, dass alkalisches R-Ralz bei directem Zusatz nicht die geringste Färbung hervorbrachte[2]). Führt man das Erhitzen im Luftschrank bei 120—130° aus, so erfordert die Isomerisation (wie beim *p*-Chlor- und *p*-Bromsalz constatirt wurde) 20—30 Minuten.

Diese Erfahrungen legen die Vermuthung nahe, dass die Bildung der Isodiazoverbindungen aus den normalen nicht wegen, sondern trotz des Alkali's erfolgt — in vielen Fällen als Folge der Temperaturerhöhung. Das Alkali dient vermuthlich nur dem Zweck, die letztere und damit die Isomerisation zu ermöglichen, indem es das normale Diazometallsalz vor anderweitiger Zersetzung bewahrt; ohne diesen Schutz würde dasselbe — wenigstens theilweise — zerstört werden, bevor die Isomerisation erfolgt; bei stark negativ substituirten Diazoverbindungen tritt die Umlagerung so leicht ein, dass es genügt, das normale Metallsalz durch Zusatz eines Alkali's zum Diazoniumsalz zu erzeugen; die Umlagerung erfolgt dann von selbst.

Bevor ich zum experimentellen Theil übergehe, noch eine Bemerkung über den Charakter des Alphyldiazoniums (Alph . $\overset{\cdots}{\underset{N}{N}}$). Ich

[1]) Wie lange überhaupt, wurde nicht festgestellt.

[2]) Das Hantzsch'sche Dinatriumdiazobenzolsulfonat verhält sich ebenso, wie ich mich überzeugte.

habe wiederholt an die metallartige Natur dieses Radicals erinnert, aber absichtlich vermieden, dasselbe mit einem bestimmten Metall zu vergleichen. Das scheint mir schon deshalb unstatthaft, weil es je nach dem Substituenten, welcher sich im Alphyl befindet, ganz verschiedenes Verhalten zeigt, im *p*-Nitrophenylazonium z. B. in mancher Beziehung ein ganz anderes als im Phenylazonium; ich erinnere an meine frühere Beobachtung, dass Natriumthiosulfat aus einer Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat ein im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Salz abscheidet — ein Verhalten, welches an das des Silbers erinnert — und füge hinzu, dass Tribromdiazobenzolsulfat auf Zusatz von Rhodankalium prächtig glänzende orangegelbe Nadeln, auf Zusatz von Natriumthiosulfat eine hellgelbe, im Ueberschuss des Lösungsmittels nicht merkbar lösliche Fällung abscheidet, dass ferner auch *p*-Brom- und *o*-*p*-Dibromdiazobenzolnitratlösungen mit Thiosulfat schwerlösliche Präcipitate geben. Diese Erscheinungen, welche später näher untersucht werden sollen, erinnern gewiss nicht an Kaliumsalze.

Ein passendes Analogon für das Diazobenzolhydrat dürfte sich schwerlich finden lassen; vielleicht ist ein solches noch am ehesten unter gewissen Chinoloniumhydroxyden zu suchen, obwohl sich auch diese nur mangelhaft als Vergleichsobject eignen dürften. Schwerlich ist (nach dem Vorgang von Hrn. Hantzsch) das Diazobenzolhydrat mit dem fast positivsten aller Hydroxyde, dem des Kaliums, zu vergleichen. Wir wissen, dass Diazoniumsalze wie viele andere Ammonium- (speciell auch Chinolonium-) Salze neutral reagiren — ein Beweis für die beträchtliche Affinitätsgrösse der dem Salz zu Grunde liegenden Basis. Keine Thatsache spricht dafür, wohl aber verschiedene dagegen, dass diese Affinitätsgrösse beim Diazonium und Kalium von gleicher Ordnung ist: ich darf z. B. an das Verhalten der Diazosalze gegen Schwefelwasserstoff und an ihre Fähigkeit zur Oxydbildung erinnern. Die vor 5 Jahren von H. Goldschmidt [1]) auf kryoskopischem (und jetzt abermals von Hrn. Hantzsch auf elektrischem) Wege festgestellte Thatsache, dass Diazoniumsalze in wässriger Lösung nahezu ebenso weitgehend elektrolytisch dissociirt sind wie Kalium-, Ammonium- und ähnliche binäre Salze, gestattet bekanntlich keinen Rückschluss auf die Affinitätsgrösse der Basis.

Es kam mir (entgegen der Behauptung von Hrn. Hantzsch [2]) niemals in den Sinn, das Diazonium mit dem Blei zu vergleichen; ich führte das Bleihydroxyd [3]) nur als Beweis dafür an, dass eine Substanz starke Alkalität und zugleich Acidität besitzen kann und dass daher diese Möglichkeit auch für das Diazoniumhydroxyd nicht zu bestreiten ist. Dieser Ansicht bin ich auch heute noch.

---

[1]) Diese Berichte 28, 3220. [2]) Diese Berichte 28, 1740.
[3]) Journ. prakt. Chem. 51, 589.

Hr. H. sagt: »wäre Diazobenzolkalium, $C_6H_5 . \overset{N}{\overset{\cdots}{N}} . OK$, so bedeutete dies eine contradictio in adjecto; es giebt kein Alkalimetall, dessen Hydrat gleichzeitig saure Eigenschaften besitzt; $(CH_3)_4NOMe$ ebensowenig wie z. B. KOAg«.

Allerdings — aber Diazonium ist eben kein Alkalimetall, mit $(CH_3)_4NOH$ wahrscheinlich ebenso wenig vergleichbar wie mit KOH.

Experimenteller Theil.

p-Diazotoluolanhydrid, $C_6H_4 . CH_3 . N_2ON_2 . C_6H_4CH_3$,

konnte bisher nur aus festem Diazo-*p*-toluolkalium erhalten werden. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt sich folgende Vorschrift:

15 g *p*-Toluidin, durch 35 g concentrirte Salzsäure (37 pCt.) in einen Brei des Chlorhydrats verwandelt, werden mit einer möglichst concentrirten Lösung von 11 g käuflichem Natriumnitrit diazotirt; ungelöste Salzpartikelchen zergehen sofort unter dem Druck eines Hornlöffels. Die eventuell filtrirte Lösung wird sehr allmählich und unter kräftigem Rühren zu einer auf 0 bis -5^0 abgekühlten Lösung von 300 g Kali in 200 g Wasser hinzugegeben; jeder einfallende Tropfen erzeugt momentan eine intensiv gelbe Ausscheidung (vermuthlich des Diazoanhydrids), welche sich beim Verrühren mit überschüssiger Lauge unter Entfärbung in das Diazometallsalz verwandelt; geschieht das Rühren nicht energisch, so bilden sich hierbei dunkelbraune Zersetzungsproducte. Nach dem Hinzufügen des letzten Tropfens ist der Gefässinhalt bereits in einen dicken Krystallbrei von Diazotoluolkalium verwandelt, welcher auf einem Hartfilter scharf abgesaugt und auf porösem Thon in einer kohlensäurefreien und trockenen Atmosphäre aufbewahrt wird. Stangenkali fällt aus der Mutterlauge eine weitere, fast farblose Partie. In diesem Zustand hält sich das in der Regel schwach fleischfarbige Salz Tage lang ohne merkbare Isomerisation; letztere erfolgt aber sehr rasch, wenn nicht für Abschluss von Kohlensäure gesorgt wird. Es braucht nicht hinzugefügt zu werden, dass das nach obiger Vorschrift hergestellte, vollkommen vom Isomeren (soweit der Nachweis möglich ist) freie Präparat etwas Kali, Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid enthält — Beimengungen, welche für die Weiterverarbeitung nicht schädlich, für die Conservirung sogar nützlich sind.

Methylalkohol entwickelt mit dem (trockenen oder in Wasser gelösten) Salz sofort den penetranten Geruch des Diazoesters.

Mit der ungemein difficilen Operation der Diazoanhydriddarstellung muss man sich erst durch Einüben etwas vertraut machen, wenn man auf sicheren Erfolg rechnen will; ich verfahre folgendermaassen:

Etwa 1 g normales Diazotoluolkalium wird in einer Kältemischung von -15 bis -20^0 mit erbsengrossen Eisstückchen im Gewicht von

höchstens 0.5 g und einigen Körnchen Kochsalz zu einem Brei angerührt und alsdann vorsichtig und unter heftigem Rühren aus einer Tropfflasche mit scharf gekühlter fünfzigprocentiger Essigsäure[1]) versetzt. Sobald sich an den Wandungen ein gelber Schein zu zeigen beginnt, muss der Säurezusatz noch vorsichtiger und das Rühren noch energischer erfolgen; ein oder zwei Tropfen zuviel löst das bereits gefällte Oxyd momentan wieder auf, die Operation ist alsdann misslungen. Sobald die alkalische Reaction auf Curcumapapier nur mehr schwach ist, unterbricht man den Zusatz der Säure. Nach einiger Uebung trifft man den Endpunkt auch ohne Reagenzpapier. Bei gelungener Operation ist der Gefässinhalt in einen intensiv schwefelgelben, krystallinischen Brei verwandelt, welcher möglichst schnell auf ein bereit gehaltenes Saugfilter, das von einer Eis-Kochsalzmischung umgeben ist, geworfen und mit gekühlter Kochsalzlösung ausgewaschen wird. Diese Operationen, welche vor allen Dingen eine gut functionirende Pumpe voraussetzen, dürfen nicht länger als 1 bis höchstens 2 Minuten in Anspruch nehmen, andernfalls ist das prächtig gelbe Diazooxyd bereits auf dem Filter in eine schmutzigbraune, schaumige, unexplosive Masse verwandelt, welche α-Naphtylamin gegenüber die Reaction der Diazoamidoverbindungen zeigt. Das rechtzeitig auf Thon gebrachte Präparat zeigt die bereits in der Einleitung geschilderte, beispiellose Explosivität. Einmal wurde von dem noch feuchten, auf dem Filter befindlichen Oxyd eine kleine Menge entnommen, um auf dem $1\frac{1}{2}$ Meter entfernten Nachbartisch durch Aufstreichen auf poröses Porzellan zur Explosion gebracht zu werden; dieselbe erfolgte auch prompt nach einer halben Minute von selbst. Dem Knall dieser Probe folgte aber unmittelbar ein zweiter, indem plötzlich das ganze, noch auf dem Filter befindliche und von Eis und Wasser durchsetzte Material (natürlich unter Zertrümmerung des Trichters) mitexplodirte — offenbar eine Wirkung der Explosionswelle.

Bei der Darstellung des Toluoldiazoniumoxyds ist ausser der Eismenge auch die Temperatur zu beachten; als dieselbe einmal auf -4^0 stieg, erfolgte eine Verpuffung im Becherglase während der Bereitung. Auch der feuchte Körper ist mit Vorsicht zu behandeln, wie verschiedentliche Explosionen auf dem Filter lehrten.

Das Diazooxyd wird nur aus einer äusserst concentrirten Lösung des Diazotoluolkaliums erhalten; aus Säure-Diazotoluolsalzen konnte dasselbe bisher trotz vielfacher Bemühungen nicht isolirt werden.

Mit alkalischem α-Naphtol, β-Naphtol, R-Salz u. s. w. kuppelt es fast momentan und intensiv.

---

[1]) Das Diazoniumoxyd entsteht auch, wenn statt Essigsäure Kohlensäure verwendet wird, dann aber in so feinflockigem Zustand, dass es sehr langsam filtrirt und sich daher meist schon auf dem Filter zersetzt.

Von verdünnter Natronlauge wird es (bei — 5°) sehr schnell, im Verlauf weniger Secunden, von Soda fast ebenso schnell zu einer nahezu farblosen, schwach röthlichen, wenige Zersetzungsflöckchen enthaltenden Lösung aufgenommen, welche normales Diazotoluolkalium enthält; dasselbe Salz scheidet sich in glänzenden, ganz harzfreien Krystallblättchen ab, wenn man das Diazooxyd (bei —5°) mit 60procentiger Lauge übergiesst.

Säuren — auch Essigsäure — lösen und entfärben dasselbe fast augenblicklich unter Bildung von Diazoniumsalzen.

Wird das frisch abgesaugte Diazoniumoxyd in eine auf — 5° abgekühlte, ätherische Anilinlösung eingetragen, so löst es sich ohne sichtbare Gasentwicklung auf; diese ätherische Flüssigkeit hinterliess, nachdem sie mit eiskalter, stark verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt war, ein braunes, harziges Oel, welchem durch warmen Petroläther eine Substanz von den typischen Reactionen des Diazoamidobenzols entzogen werden konnte. Das letztere in reinem Zustand darzustellen, war bei den kleinen Substanzmengen nicht möglich; in grösserem Maassstab aber mit dem Toluoldiazoniumoxyd zu operiren, ist enorm mühselig, da man jedesmal nur winzige Mengen darstellen kann und als erschwerender Umstand die reichliche Harzbildung hinzukommt, welche sehr viele Zersetzungen dieses Körpers zu begleiten pflegt.

Uebergiesst man Diazotoluolanhydrid mit Methyl- oder Aethylalkohol, so tritt sofort der charakteristisch betäubende Geruch der früher von mir beschriebenen Diazoester in penetranter Weise hervor. In dem später zu behandelnden Falle des *p*-Nitrophenyldiazoniumoxyds wurde der (hier viel beständigere) Diazoester in Substanz isolirt.

Die Umwandlung des *p*-Tolyldiazoniumoxyds in Bis-*p*-toluoldiazoamid,

$$C_6H_4.CH_3.\underset{\cdots}{N}.O.\underset{\cdots}{N}.C_6H_4.CH_3 \rightarrow C_6H_4.CH_3.N{:}N.NH.N{:}NC_6H_4.CH_3,$$

vollzieht sich beim Eintragen des ersteren in einen grossen Ueberschuss concentrirten (bei 0° gesättigten) Ammoniaks, welches mit Eis gekühlt ist; das Oxyd wird im Verlauf etwa einer halben bis ganzen Minute — nicht momentan — mit citronengelber Farbe aufgenommen; etwa Zurückbleibendes geht auf Zusatz von mehr Ammoniak fast völlig in Lösung. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet, in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, sehr bald gelbe Kryställchen ab, welche ohne Weiteres bei 72°, nach dem Umkrystallisiren bei 79°[1]) mit scharfem Knall verpuffen, aus Aceton und Eiswasser in Form

[1]) Ein nach v. Pechmann dargestelltes Präparat (diese Berichte 27, 899) verknallte genau wie das meinige bei 79°; v. Pechmann giebt 82—83° an. Der Knallpunkt ist sehr von der Erhitzungsart abhängig.

verfilzter, seideglänzender Nadeln erscheinen, beim Reiben explodiren und auch im Uebrigen sämmtliche Eigenschaften des zum Vergleich dargestellten Bis-*p*-toluoldiazoamids v. Pechmann's [1]) in so unzweideutiger Weise zeigen, dass Analysen unterbleiben durften.

Zur Ergänzung der Angaben v. Pechmann's möchte ich darauf aufmerksam machen, dass diese Imidoverbindung in keiner Weise den Charakter normaler Diazokörper besitzt; sie kuppelt mit alkalischen Phenollösungen weder direct noch nach dem Ansäuern, erwirbt vielmehr diese Fähigkeit erst beim Erwärmen mit Säuren, insofern sie dann in Diazoniumsalz verwandelt wird. Ganz unerwartet ist, dass sie sogar essigsaures *α*-Naphtylamin in der Kälte erst allmählich röthet [2]), während die Farbbildung unter solchen Umständen selbst beim Diazoamidobenzol momentan sichtbar wird.

Ich zweifle daher nicht, dass diese Imido-Diazoverbindung der Isoreihe angehört und ihre Entstehung aus dem Diazoniumoxyd von einer Umlagerung der Stickstoffgruppe begleitet ist. Ihre Eigenschaften zeigen, wie vorsichtig man bei der Beurtheilung der Diazostructur verfahren muss, denn sie ist — obwohl durch ihr chemisches Verhalten als Glied der Isoreihe charakterisirt — dennoch erheblich explosiver als so manche normale Diazoverbindung.

Bezüglich des Diazotoluolanhydrids bemerke ich noch, dass ich zu Vergleichszwecken das v. Pechmann'sche *p*-Toluolbisdiazoamidotoluol, $(C_6H_4 . CH_3 . N_2)_2 N C_6H_4 . CH_3$, dargestellt und mich überzeugt habe, dass dasselbe von dem Tolyldiazoniumoxyd sehr scharf unterschieden ist. Es ist nicht explosiv, erzeugt mit Alkoholen keine Diazoester und ist selbst nach 24stündiger Einwirkung 60procentiger Kalilauge unverändert (Schmp. 87°). Durch methylalkoholisches Kali wird es bei 0° im Verlauf einer Stunde in *p*-Toluoldiazoamido-*p*-toluol verwandelt, welches nach zweimaliger Krystallisation rein war (hellgelbe Nadeln, Schmp. 115°).

Dadurch erledigt sich die Vermuthung, dass die in anderen Reihen erhaltenen Diazoniumoxyde etwa mit den (dort bisher nicht erhaltenen) Bisdiazoamidoverbindungen identisch seien.

Diazobenzolanhydrid, $C_6H_5 . N_2 . O . N_2 C_6H_5$,

ist noch viel schwieriger zu erhalten, als das Homologe. Als ich mit der Darstellung des letzteren bereits vollkommen vertraut war, wollte diejenige des einfachsten aller Diazooxyde noch immer nicht gelingen. Der Misserfolg lag an der Anwendung zu verdünnter (12procentiger) Essigsäure, welche anfänglich auch zur Darstellung des Tolyldiazoniumoxyds (hier ohne Schaden) benutzt worden war. Kühlt man einen Brei von 1 g Diazobenzolkalium und 1 — 2 erbsengrossen Eis-

[1]) Diese Berichte 27, 899.

[2]) genauer: violetroth färbt.

stückchen auf — 20° ab und fügt, wie es oben angegeben ist, 50procentige Essigsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit zum Schluss noch alkalisch ist, so fällt das Diazooxyd als rein gelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher noch viel veränderlicher ist als der zuvor beschriebene. Es ist kaum möglich, ihn unzersetzt auf das Eisfilter zu werfen; bringt man ihn direct aus dem Becherglas auf porösen Thon, so explodirt er, obwohl in diesen wenigen Secunden bereits braun geworden, von selbst, sobald die Feuchtigkeit nur halbwegs eingesaugt ist. Einmal fand auch eine Explosion innerhalb der Lösung bei einer Temperatur von — 18° statt.

Bezüglich des normalen Diazobenzolkaliums ist Folgendes zu bemerken:

Dasselbe ist bekanntlich von P. Griess isolirt und sogar analysirt worden; seine Resultate wurden später von Schraube und Schmidt bestätigt. Gleichwohl habe ich mich überzeugt, dass das von Griess[1]) analysirte Salz unzweifelhaft Isodiazobenzolkalium war — eine Thatsache, welche natürlich nicht ausschliesst, dass Griess auch das normale Salz in Händen gehabt hat. Jedenfalls hat er es dann bei der Reinigung in den Mutterlaugen zurückgelassen. Die von ihm beschriebenen und mit theilweise gutem Resultat analysirten »weissen Blättchen $C_6H_4N_2$, KHO« zeigen keine der charakteristischen Eigenschaften des normalen, wohl aber sämmtliche des Isodiazobenzolkaliums. Das durch Säuren abgeschiedene und von ihm für »Diazobenzol« gehaltene Oel »von aromatischem Geruch« — aus Normalsalz unter keinen Umständen zu erhalten — ist nichts Anderes als Isodiazobenzolhydrat; dasselbe ist übrigens nicht gelb, sondern farblos.

Das nach Schraube und Schmidt dargestellte »normale Diazobenzolkalium« enthält letzteres zwar in reichlicher Menge, aber gemengt mit dem Isomeren. Ich habe diese Thatsache, die ich wohl mehr als ein Dutzend Mal constatiren konnte, Hrn. Dr. Schraube mitgetheilt, welcher die Güte hatte, sie zu bestätigen und seine frühere Vorschrift auf meine Bitte derartig abzuändern, dass ein isofreies Normalsalz erhalten wird. Die mit Einwilligung des Autors mitgetheilte Vorschrift lautet folgendermaassen:

»In einen aus 140 g Kali und 60 g Wasser bereiteten, auf ca. + 5° abgekühlten Brei lässt man 10 ccm einer etwa 15procentigen Diazobenzolchloridlösung unter Verrühren hinzutropfen; darauf lässt man die Temperatur so weit steigen (15—20°), dass das Kali in

[1]) Ann. d. Chem. 137, 54. Schon die eine Thatsache, dass Griess sein Salz durch Verdampfen des alkoholischen Auszugs zur Trockne gereinigt hat, genügt, um zu beweisen, dass sein Diazobenzolkalium kein normales Salz war. Dieses wird schon durch stark gekühlten Alkohol unter Bildung von Diazoester zersetzt.

Lösung geht, und saugt ab«. Ich habe nur hinzuzufügen, dass auch in diesem Fall jeder einfallende Tropfen eine intensiv gelbe Ausscheidung (voraussichtlich Diazobenzolanhydrid) hervorruft, welche sich beim Verrühren mit dem Kali sofort unter Entfärbung in Diazobenzolkalium verwandelt.

Letzteres kann übrigens in Form schneeweisser, seideglänzender Nadeln erhalten werden, wenn man das scharf auf Thon abgesaugte Rohproduct (1 g) in etwa 3 ccm ganz absolutem Alkohol bei -5° auflöst, rasch von etwas Natriumchlorid-carbonat etc. filtrirt und mit dem 8—10fachen Volum wasserfreien Aether vermischt; die Prozedur ist möglichst schnell auszuführen, da das Salz (theilweise) auch von stark gekühltem Alkohol momentan unter Bildung des Diazoesters zersetzt wird. Es ist sehr hygroskopisch und färbt sich bald rosa [1]).

p-*Chlordiazobenzolanhydrid*, $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot O \cdot N_2 \cdot C_6H_4Cl$,

ist von allen bisher bekannt gewordenen Diazooxyden das wenigst rasch veränderliche und wurde aus diesem Grunde nicht nur am gründlichsten untersucht, sondern auch analysirt. Es ist sowohl aus *p*-Chlordiazobenzolkalium und Essigsäure als aus dem Diazoniumchlorid und Natron erhalten worden. Zur Darstellung des Chlordiazobenzolkaliums diene folgende Vorschrift:

Eine Diazolösung, hergestellt aus 10 g Chloranilin, 25 g Salzsäure (37 pCt.), 25 g Wasser, 12.5 g Natriumnitritlösung (50procentig), lässt man allmählich in 400 g einer 60procentigen Kalilauge derartig eintropfen, dass die ursprünglich $+5^{\circ}$ betragende Temperatur der letzteren auf 15° steigt. Auch hier ist das gelbe Zwischenproduct (Oxyd?) zu beobachten, welches sich beim Verrühren mit der Lauge allmählich unter Entfärbung in das Normalsalz verwandelt. Das scharf abgesaugte Präparat wird mit Aether gewaschen und in einer kohlensäurefreien Athmosphäre aufbewahrt. Auf porösem Thon der Luftkohlensäure überlassen, isomerisirt es sich im Verlauf einer Stunde vollständig unter theilweiser Zersetzung (Bräunung); ebenso auf dem Platindeckel über der Flamme erhitzt in einer Minute; im Luftschrank bei 120° in 20—30 Minuten.

Fettalkohole entwickeln aus dem trocknen oder in Wasser gelösten Salz sofort den Geruch des Diazoesters.

Versetzt man seine concentrirt-wässrige Lösung (bei 0°) mit Essigsäure, so fällt das Diazoanhydrid als leuchtend gelber, etwas grünstichiger krystallinischer Brei aus, welcher ohne merklichen Gewichtsverlust gründlich mit Eiswasser [2]) ausgewaschen werden kann;

---

[1]) Nach ähnlicher Vorschrift wurde noch eine Reihe anderer normaler Diazometallsalze dargestellt, deren Einzelbeschreibung wohl unnöthig ist.

[2]) Das Filtrat kuppelt auch nach 20maligem Auswaschen mit Eiswasser (1 L) gerade so stark wie am Anfang; möglich, dass durch Wasser immer

aus verdünnterer Lösung entsteht keine Fällung, nicht einmal eine vorübergehende Gelbfärbung! Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie beim Diazobenzol- und toluolkalium, nur dass die Entstehungsbedingungen nicht ganz so eng umgrenzt sind.

Giesst man obige concentrirte Lösung in überschüssige Essigsäure (oder Salzsäure) hinein, so bleibt sie fast vollständig farblos und klar; man muss dabei sehr sorgfältig schütteln, da die am Rand einmal entstandene Oxydfällung sich sonst auch in viel überschüssiger Säure nur schwer wieder löst; ist die Abscheidung einmal vorhanden, so braucht sie in der Regel Stunden, um sich in Essigsäure oder selbst in Salzsäure (bis auf Zersetzungsflocken) zum Diazoniumsalz zu lösen; beim Erwärmen geschieht dies dagegen fast momentan. Kalte Natronlauge verwandelt das Oxyd je nach der Concentration in 5—15 Minuten (bisweilen dauert es noch länger) in das normale Chlordiazobenzolkalium unter Hinterlassung bräunlicher Zersetzungsflocken. Alle diese Angaben beziehen sich auf das frisch gefällte, in der Flüssigkeit belassene Präparat; das getrocknete wird viel langsamer angegriffen. Es wurde durch besonderen Versuch festgestellt, dass bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf das Diazoanhydrid kein *p*-Chloranilin erzeugt wird (in der Kälte).

Das filterfeuchte Diazoniumoxyd kuppelt mit alkalischem α-Naphtol zunächst ziemlich schwach, erst nach kurzem Stehen (oder beim Erwärmen, oder bei Zusatz von Alkohol) intensiv; noch langsamer treten die Färbungen bei Anwendung von β-Naphtol oder gar *R*-Salz ein, welches in der Kälte und bei Abwesenheit von Alkohol Minuten lang farblos bleibt.

Alkohole der Fettreihe erzeugen sofort den betäubenden Diazoestergeruch.

Die frisch gefällte, noch nicht filtrirte Substanz wird beim Schütteln mit Aether leicht aufgenommen; die getrocknete löst sich dagegen in Aether (ebenso Aceton, Ligroïn . . .) nur schwierig; auch bei noch so schnellem Verdunsten des Aethers gelang es nicht, das Product in unverändertem Zustand wiederzuerhalten; die Lösung kuppelte und roch schwach nach Diazoester. Aceton scheint das Oxyd ebenfalls nur unter Zersetzung (Gasentwicklung) aufzunehmen. Benzol, Toluol lösen unter stürmischer Stickstoffentwicklung (s. unten).

Ein Präparat, welches sich in jeder Beziehung so verhält wie das eben beschriebene, fällt aus, wenn eine einigermaassen concentrirte saure Chlordiazobenzollösung mit Natronlauge oder (weniger reichlich) mit Soda versetzt wird; bei allzu grosser Verdünnung entsteht mit beiden kein Niederschlag, nicht einmal eine Färbung; übrigens scheiden

wieder geringe Mengen des Oxyds als Diazoniumhydrat in Lösung gehen und daher die Kupplungsfähigkeit trotz des Auswaschens nicht abnimmt.

Lösungen, welche mit Soda übersättigt klar und farblos bleiben, auf Zusatz eines Tropfens Natriumhydrat noch eine reichliche Menge des gelben Oxyds ab. Giesst man die Diazoflüssigkeit unter Schütteln in überschüssiges Alkali hinein, so erfolgt weder Fällung noch Färbung; das Schütteln muss aber sehr energisch betrieben werden, denn die einmal am Rand abgeschiedene Substanz löst sich nicht sogleich wieder in Natronlauge auf.

Zur Darstellung des *p*-Chlordiazobenzolanhydrids empfiehlt es sich am meisten, eine concentrirte, mit starker Salzsäure hergestellte Diazoniumchloridlösung bei 0° allmählich mit verdünnter Natronlauge (8 pCt.) zu versetzen.

Die ausserordentliche Explosivität des trocknen und reinen Körpers, welche die des Diazobenzolnitrats noch erheblich übertrifft, macht die Analyse zu einer schwierigen und gefahrvollen Operation; es war denn auch wochenlange, durch Dutzende von Detonationen belebte Arbeit nothwendig, um zum Ziel zu gelangen. Die Explosion erfolgt häufig schon bei leisester Berührung mit dem Hornspatel; eine zur Analyse bestimmte Quantität von 0.25 g zerschmetterte einmal einen grossen Glaskolben, in welchen man sie ganz behutsam hineingleiten liess, unter pistolenschussartigem Knall; die haltende Hand war einige Zeit — wie von einem kräftigen Stockschlage — gelähmt. Bezüglich der Analyse sei Folgendes bemerkt: Da die auf Thon abgetrocknete Substanz nicht ohne Explosion abgelöst werden kann, so muss sie auf dem Hartfilter, auf welchem sie in einer Porzellannutsche abgesaugt worden ist, in möglichst dünner Schicht ausgebreitet und in diesem Zustand im evacuirten Schwefelsäure- oder Phosphorpentoxydexsiccator annähernd getrocknet werden; bei einiger Vorsicht, (man muss selbstredend mit Brille und Fausthandschuh geschützt sein) gelingt es meist, durch behutsames Biegen des Papiers den Niederschlag ohne Zwischenfall loszubrechen und in das bereitstehende Wägegläschen einzufüllen. Das Trocknen wird in angegebener Weise bei etwa 0° fortgesetzt; nach einigen Tagen beträgt die Gewichtsabnahme nur mehr $^1/_2$—$^3/_4$ pCt. innerhalb 24 Stunden im Vacuumexsiccator; bei grösserer Kälte bleiben so behandelte Präparate über Nacht scharf gewichtsconstant. Das Trocknen darf weder bei wesentlich höherer noch niederer Temperatur geschehen, da in beiden Fällen allmähliche Zersetzung eintritt, in letzterem Fall, weil die Wasserabgabe zu langsam erfolgt. Eine sehr geringe Zersetzung begleitet den Trockenprocess unter allen Umständen, wie die oberflächliche Bräunung erkennen lässt; die inneren Partieen erhalten sich aber rein gelb.

Das zur Constanz gebrachte Analysenmaterial wurde in einer Verbrennungsröhre mehrere Tage mit 60procentiger Kalilauge überschichtet stehen gelassen: alsdann war es gelöst, theilweise zersetzt,

jedenfalls unexplosiv geworden. Nun wurde reichlich Kalk aufgefüllt und eine längere Kalkschicht vorgelegt. Das Glühen u. s. w. erfolgte dann in üblicher Weise. Die Substanzen I und II entstammten verschiedenen Darstellungen:

I.[1]) a) Subst. = 0.1929 g, AgCl = 0.1958 g
b) Subst. = 0.1857 g, AgCl = 0.1873 g
II. a) Subst. = 0.2342 g, AgCl = 0.2212
b) Subst. = 0.2507 g, AgCl = 0.2377
A. Proc.: Ber. für $(C_6H_4ClN_2)_2O$ = 24.07
Gef.: = 25.00 — 24.94 — 23.86 — 23.45
B. Proc.: Ber. für $(C_6H_3Cl:N_2)$ = 25.63
C. Proc.: Ber. für $(C_6H_4ClN_2.OH)$ = 22.68.

Die Diazohydroxydformel (C) halte ich auch auf Grund dieser Analysen für nahezu ausgeschlossen. Bedenkt man ferner, dass die Eigenschaften des Diazoanhydrids ein Plus im Resultat der Halogenbestimmung wahrscheinlicher machen als ein Minus, so dürften auch obige Zahlen (abgesehen von allem Anderen, s. unten) mehr zu Gunsten der Oxyd (A)- als der Griess'schen Azophenylenformel (B) sprechen.

Die zuletzt angeführten Werthe sind wahrscheinlich deshalb etwas zu niedrig, weil sich im Vordertheile der Röhre ein (äusserst geringer) Anflug von organischer Substanz abgesetzt hatte.

Zahlreiche Versuche zur Bestimmung des Diazostickstoffs missglückten — entweder weil letzterer nicht quantitativ als solcher entwickelt wird oder weil Explosionen eintraten; das war anfangs, als man die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure im Nitrometer zersetzte, regelmässig der Fall, indem nicht benetzte Partikelchen, sobald sie an die erwärmte Glaswand gelangten, detonirten — ein Zwischenfall, der jedesmal die Zerschmetterung des Gefässes zur Folge hatte. Dieser Misserfolg liess sich zwar später durch Zusatz (benetzend wirkenden) Eisessigs vermeiden, dann aber zeigte sich, dass das im Nitrometer gesammelte Gas zum beträchtlichen Theil durch Lauge absorbirbar war. Andere Bestimmungen, mit dem Azotometer ausgeführt, ergaben Anwesenheit von Stickoxyd und salpetriger Säure.

Ebenso erfolglos verliefen Versuche, den Kohlenstoff nach Messinger zu bestimmen; concentrirte Schwefelsäure ruft äusserst heftige Explosionen hervor, verdünnte benetzt die Substanz auch nach wochenlangem Stehen nicht.

Die

Umwandlung von *p*-Chlordiazobenzolanhydrid in *p*-Chlordiphenyl

erfolgt momentan beim Eintragen des ersteren in Benzol und zwar, selbst wenn dieses durch Eiskühlung zum Erstarren gebracht ist, so

[1]) I a und b wurden im Vacuum über Schwefelsäure (nicht Phosphorpentoxyd) getrocknet.

stürmisch, dass sich das (stets filterfeucht angewandte) Diazoniumoxyd unter Zischen und Dampfentwicklung auflöst; bei grösserem Versuchsmaasstab können Explosionen eintreten. Dem Rückstand der verdunsteten Benzollösung entzieht ein Dampfstrom *p*-Chlordiphenyl, welches aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt atlasglänzende, naphtalinartige Blätter vom constanten Schmp. 76° und diphenylähnlichem Geruch bildet; Schultz giebt als Schmp. 75.5° an. Es wurde besonders nachgewiesen, dass bei dieser Reaction kein Chloranilin entsteht.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl.C_6H_5$.

Procente: Cl 18.83.

Gef. » » 18.75.

p-Chlordiazobenzolanhydrid und Brom liefern Chlordiazobenzolperbromid. Das Brom wurde zu dem in Eiswasser suspendirten Diazoniumoxyd so lange hinzugefügt, als es noch schnell entfärbt wurde. Das schwarze, am Boden angesammelte Oel erstarrt, von der darüber befindlichen Flüssigkeit getrennt, auf Zusatz von Aether oder verdünnter Lauge zu Krystallen, welche alle Eigenschaften des Perbromids zeigten und überdies mittels Ammoniak in das anisartig riechende Chlordiazobenzolimid verwandelt wurden. Aus bestimmten Gründen[1]) wurde festgestellt, dass das durch schweflige Säure aus dem Perbromid erhältliche Diazoniumbromid mit β-Naphtol ausschliesslich das bekannte *p*-Chlorphenylazo-β-naphtol erzeugt. Der als Rohproduct erhaltene Azofarbstoff — bei 153° schmelzend — wurde einer systematisch durchgeführten Krystallisation unterworfen, ohne dass eine andere Substanz als die oben bezeichnete vom scharfen und constanten Schmp.[2]) 160° erhalten werden konnte, genau identisch mit einem auf übliche Weise hergestellten Vergleichspräparat von *p*-Chlorphenylazonaphtol; die allerletzte Mutterlauge enthielt Harzspuren ohne Farbstoffcharakter.

---

[1]) Ich habe nämlich anfangs auch die Formel $C_6H_3Cl<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$ in Erwägung gezogen, zumal sie zu Gunsten der sterischen Interpretation sprechen würde; die Resultate der Halogenbestimmung wären wohl auch mit ihr vereinbar. Aber abgesehen davon, dass sie — wie mir scheint — a priori unwahrscheinlich ist, liesse sie die Bildung stellungsisomerer Derivate (z. B. Azofarbstoffe) aus dem gechlorten Diazoanhydrid erwarten, welche indess trotz eifrigen Suchens nicht auffindbar waren; auch die Wirkungsweise des Jods scheint mir gegen sie zu sprechen. Ferner käme die Analogie im Verhalten der Diazooxyde und -sulfide bei Benutzung derartiger Alphylenformeln nicht zum Ausdruck.

[2]) Meldola und Streatfeild (Journ. chem. Soc. 53, 576) 161.5°.

p-Chlordiazobenzolanhydrid und Jod

in trocknem Zustand unter sorgfältig mit Natrium entwässertem Ligroïn in äquimolekularen Mengen (0.63 g resp. 0.61 g) zusammengebracht, lassen gegenseitige Einwirkung kaum erkennen; nach mehrtägigem Stehen war die Farbe noch unverändert. Das von einem (Jod und Harz enthaltenden) Bodensatz abgegossene Ligroïn hinterliess als Rückstand eine Masse, welcher durch Wasserdampf Spuren eines farblosen, krystallisirenden Körpers (wahrscheinlich *p*-Chlorjodbenzol) entzogen wurden, dessen Menge nicht einmal zur Schmelzpunktsbestimmung ausreichte. Das Diazoniumoxyd schien also ohne Antheilnahme des Jods unter Harzbildung zersetzt worden zu sein. Daraufhin wurde der Versuch folgendermaassen wiederholt:

Frisch gefälltes Diazoanhydrid — aus dem Chlorid und Natronlauge erhalten — wurde durch Schütteln mit Aether in Lösung gebracht; diese (schwach Gas entwickelnde) Lösung gab man sofort zu einer ätherischen Jodlösung. Nach sechsstündigem Stehen liess man die zunächst mit schwefliger Säure, dann mit Soda gewaschene Flüssigkeit verdunsten und erhielt auf diese Weise ein braunes, mit wenigen Krystallen durchsetztes Oel, welches zweimaliger Dampfdestillation unterworfen wurde. Der Inhalt der gesammten Destillate wurde alsdann durch fractionirte Destillation in zwei Theile zerlegt, deren erster zwischen 120 und 130°, deren letzter gegen 200° siedete. Jener geht — abermals rectificirt — bei 130—131° (corrigirt) über, 1° niedriger wie eine Vergleichsprobe von reinem Monochlorbenzol. Dass dieser Körper vorlag, wurde überdies durch das Resultat der Nitrirung [1]) bewiesen, aus welcher das schön krystallisirende *p*-Nitrochlorbenzol (Schmp. 82°) hervorging.

Die gegen 200° siedende Fraction erstarrte freiwillig und bildete — zwei Mal aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt — atlasglänzende, weisse Blätter vom constanten Schmelzpunkt 54° und dem charakteristischen Geruch des *p*-Chlorjodbenzols. Die Identität war so zweifellos, dass Analysen unnöthig waren. Ausbeute gering.

Der Verlauf der Jodeinwirkung macht es wahrscheinlich, dass das Chlordiazoniumoxyd an der Reaction garnicht als solches, sondern nur in Form der Zersetzungsproducte Theil nimmt, in welche es bereits durch feuchten Aether übergeführt wird.

p-Chlordiazobenzolanhydrid und Anilin

liefern *p*-Chlordiazoamidobenzol — jedoch unter so massenhafter Harzbildung, dass die Reindarstellung des Reactionsproducts äusserst mühsam ist. Das feuchte Oxyd löst sich in Anilin, welches in Eiswasser suspendirt ist, mit brauner Farbe auf; das resultirende Oel erstarrt

[1]) Mit 100procentiger Salpetersäure bei 0° ausgeführt.

auf Zusatz salzsäurehaltigen Wassers zu dunklen Krystallkrusten. Petroläther entzieht denselben neben viel Harz die Diazoamidoverbindung, deren schöne Krystalle mechanisch aus der umgebenden Schmiere entfernt werden. Sie werden sehr häufig — erst aus Ligroïn, dann aus verdünntem Aceton — umkrystallisirt und so schliesslich in Form seideglänzender goldgelber Nadeln erhalten, welche alle typischen Diazoamidoreactionen und völlige Identität mit einem auf übliche Weise (aus Chlordiazobenzolchlorid und Anilin oder besser Diazobenzol und Chloranilin) hergestellten Controllpräparat vom Schmp. 86° zeigten[1]). Da diese Substanz bisher nicht bekannt ist, wurde sie analysirt von Hrn. Dr. Weiler resp. Conzetti:

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl.N_2.NHC_6H_5$.
Procente: N 18.14, Cl 15.33.
Gef. » » 17.80, » 14.97, 15.17.

p-Chlordiazobenzolanhydrid und Phenylmercaptan erzeugen anscheinend, gemäss der Gleichung:

$$(C_6H_4Cl.N_2)_2O + 2(C_6H_5.SH) = 2(C_6H_4Cl.N_2.SC_6H_5) + H_2O$$

p-Chlorphenyldiazomercaptanphenylester. Die Reactionserscheinungen sind auch hier sehr lebhafte.

Das in Eiswasser suspendirte Diazoniumoxyd (aus 2 g *p*-Chloranilin) wurde äusserst langsam zu überschüssigem Phenylmercaptan hinzugefügt, welches sich mit Eisstücken reichlich vermischt in einer Kältemischung von $-10°$ befand; gleichwohl löst sich das Oxyd unter lautem Zischen in dem Oel auf; wenn man nicht vorsichtig arbeitet, verläuft der Process explosionsartig. Das stechend riechende Reactionsproduct wurde mit Aether aufgenommen und, nachdem unverbrauchtes Mercaptan durch verdünnte Lauge beseitigt war, durch theilweises Verdunsten des Lösungsmittels isolirt. Die in Alkohol ziemlich schwer löslichen Krystalle erschienen aus Aceton und Eiswasser in glänzenden schwefelgelben, beim Erhitzen auf Platinblech verpuffenden Nadeln, welche den Schmp. 73.5° zeigten. Ob dieselben mit dem von Hantzsch und Freese[2]) dargestellten Chlorphenyldiazomercaptanphenylester identisch sind, vermag ich nicht zu behaupten (obwohl ich es für wahrscheinlich halte), da die Genannten den Schmelzpunkt zu 60—62° angeben. Ich bemerke ausdrücklich, dass meine Substanz nicht ausreichte, um die Constanz des Schmelz-

[1]) Nur der Schmelzpunkt lag bei 81°, da nach den vielen Reinigungsoperationen nicht genügend Substanz übrig geblieben war, um bis zur Constanz des Schmelzpunkts umzukrystallisiren; die Identität war aber so zweifellos, dass ich von einer Wiederholung der äusserst mühsamen Operation absehen zu dürfen glaubte.

[2]) Diese Berichte 28, 3237.

punkts festzustellen. Die Identitätsfrage muss also vorläufig offen gelassen werden.

p-Bromdiazobenzolanhydrid, $C_6H_4Br . N_2 . O . N_2 . C_6H_4Br$,

wird nach denselben zwei Methoden erhalten wie das Analogon der Chlorreihe. Auch hier empfiehlt sich als Darstellungsmethode die Einwirkung von Natronlauge auf Diazoniumsalz.

Zur Bereitung von normalem *p*-Bromdiazobenzolkalium [1]) möge folgende Anweisung dienen: 20 g Bromanilin, in 11 g Salzsäure (37 pCt.) und 50 ccm gelöst und nach dem Erkalten mit einigen Eisstücken und weiteren 17 g Salzsäure versetzt, werden mit 8.8 g Natriumnitrit diazotirt und unter 0° in 500 g 60-procentigen Kalis eingetragen; das auch hier sehr gut wahrnehmbare, gelbe Zwischenproduct verschwindet innerhalb von 5—10 Minuten nach dem Entfernen der

[1]) Ob das Griess'sche Salz Isosalz war, wie ich angab (diese Berichte 28, 830), oder normales oder ein Gemisch von beiden, ist doch nicht sicher zu entscheiden, da die Griess'schen Angaben zu unbestimmt sind. Soweit es dieselben zulassen, habe ich seine Versuche genau wiederholt: Concentrirte Kalilauge (65 pCt.) wurde in conc. Bromdiazoniumlösung eingetragen. Entgegen den Angaben von Griess tritt in der Kälte keine völlige Lösung des zuerst ausfallenden gelben Oxyds ein, da sich zu schnell normales, in der starken Lauge nicht lösbares Diazosalz abscheidet. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade steigt der Niederschlag flockig an die Oberfläche, um sich nach einer halben Stunde körnig zu Boden zu setzen; dieses Product erweist sich als Gemisch der beiden Isomeren. Mit Essigsäure liefert es — wie Griess angiebt — eine gelbe Fällung (Oxyd), der (wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist) Isohydroxyd beigemengt sein muss. — Setzt man aber von vornherein so viel Wasser zu, dass das Normalsalz in Lösung gehalten wird, so lässt sich die Flüssigkeit nicht zur Krystallisation eindampfen, ohne dass völlige Isomerisation eintritt. Essigsäure fällt alsdann weisses, in Ammoniak momentan lösliches Isohydroxyd aus.

Das in 65 procentigem Kali abgeschiedene Normalsalz konnte in der Lauge ½ Stunde ohne merkbare Isomerisation auf dem Wasserbade erwärmt werden.

Vermuthlich hatte Griess eine Mischung von normaler und Isoverbindung in Händen, aus welcher er durch seine Operation die letztere herausreinigte; seine Beobachtungen über die durch Essigsäure erzeugte Fällung dürften sich auf das Gemisch beziehen. Daher wohl auch seine Angabe, dass das mittels Essigsäure erzeugte gelbe Präparat »Nadeln« bildet, was ich niemals beim Oxyd beobachtet habe.

Warum ich früher (diese Berichte 28, 832) durch Einwirkung von Kali auf die gelbe Fällung (freilich nur geringe Mengen von) *p*-Bromanilin erhielt, kann ich nachträglich nicht mehr feststellen, da die Concentrations- usw. Bedingungen nicht genau angegeben wurden; ich halte es für möglich, dass die kleine Menge jener Base von vornherein in der seiner Zeit von Hrn. Böcking bereiteten *p*-Bromdiazoniumlösung enthalten war.

Kältemischung und der gelbe Brei wird farblos oder wenigstens schwach fleischfarbig. Das krystallinisch ausgeschiedene Diazosalz ist scharf abzusaugen, mit Aether zu waschen und, da es sich unter den gleichen Bedingungen wie das der Chlorreihe (s. oben) isomerisirt, in kohlensäurefreier Athmosphäre aufzubewahren; bei gutem Gelingen ist es fast farblos, in der Regel schwach rosa.

Gegen Methyl- und Aethylalkohol, ferner beim Erhitzen auf dem Platindeckel u. s. w. zeigt es das gleiche Verhalten wie Chlordiazobenzolkalium. Seine concentrirt-wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Essig- (oder Salz-) säure die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz in Form krystallinischer, eigelber Flocken ab, welche sich beim Trocknen sehr viel schneller bräunen als das gechlorte Oxyd und daher nicht analysirt wurden. Dieselben lösen sich im Entstehungsmoment augenblicklich unter Entfärbung in überschüssiger Säure zum Diazoniumsalz auf; einmal abgeschieden, sehr langsam — beim Erwärmen auch dann fast momentan. Die Verhältnisse liegen also ähnlich, wie sie oben für das gechlorte Oxyd geschildert wurden. Dasselbe gilt von der Wirkung der Alkalien.

Es wurde constatirt, dass das Diazoniumoxyd mit kochenden Mineralsäuren neben *p*-Bromphenol keine sicher wahrnehmbare Menge *p*-Bromanilin erzeugt.

Fettalkohole rufen sofort den Geruch des *p*-Bromdiazobenzolesters hervor.

Benzol wird durch das gebromte Diazoanhydrid auch bei starker Kühlung momentan unter Stickstoffentwicklung in *p*-Bromdiphenyl verwandelt, welches — mit Wasserdampf destillirt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt — farblose, atlasglänzende Blätter vom Schmp. 89.5° darstellte — in jeder Beziehung identisch mit einem Vergleichspräparat.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . C_6H_4Br$.

Procente: Br 34.33.

Gef. » » 35.40.

Mit Anilin erzeugt Bromdiazoniumoxyd anscheinend *p*-Bromdiazoamidobenzol, dessen Farb-Reactionen sicher constatirbar waren; auf eine Reindarstellung wurde in diesem Fall wegen der allzureichen Harzbildung verzichtet.

Durch Jod wird Bromdiazobenzolanhydrid — bei Einhaltung der oben für das Chlorproduct angegebenen Bedingungen — in *p*-Bromjodbenzol verwandelt, welches durch Dampfdestillation und zum Schluss durch Krystallisation aus wässrigem Aceton gereinigt in prächtigen Krystallen vom constanten Schmelzpunkt 90.5° und allen sonstigen Eigenschaften einer Controllprobe erhalten wurde. Die von Hrn. Blumer ausgeführte Analyse ergab:

Ber. für C_6H_4BrJ.

Procente: Br + J 150.
Gef. « « 149.47.

p-Nitrodiazobenzolanhydrid, $C_6H_4 . NO_2 . N_2 . O . N_2 : C_6H_4 . NO_2$ fällt bei Zusatz von Soda zu einer (nicht allzu verdünnten) stark gekühlten Lösung von *p*-Nitrodiazoniumsalzen als voluminöser, etwas grünstichig-gelber Niederschlag aus, welcher schnell abzusaugen und mit gekühlter Kochsalzlösung auszuwaschen ist; in unzersetztem Zustand — frisch bereitet — ist er (z. B. beim Reiben) stark explosiv. Er verändert sich indess rasch selbst bei 0° und ist nach wenigen Minuten in eine harzig-braune, unexplosive Masse verwandelt. Um seine Eigenschaften kennen zu lernen, stelle man ihn daher immer nur in kleiner Menge dar.

Das unveränderte Präparat kuppelt mit alkalischem α-Naphtol und R-Salz momentan intensiv.

Trotz der schnellen Selbstzersetzung wurde die Einwirkung dieses Oxydes auf Methylalkohol untersucht, da der in diesem Fall zu erwartende Diazoester krystallisirt und verhältnissmässig beständig ist, während die früher erwähnten viel zu veränderlich sind, um rein isolirbar zu sein.

Das frisch abgesaugte, aus reinem, krystallisirten Diazoniumnitrat bereitete Präparat wurde in —10° kalten Methylalkohol eingetragen; die anfangs dünne Masse gesteht sehr bald zu einem dicken, bereits missfarbig braun gewordenen Brei. Man fügt nach wenigen Minuten Eiswasser hinzu, filtrirt schnell, wäscht aus, trocknet auf Thon und extrahirt im Soxhlet mit warmem Petroläther, welcher beim Verdunsten prächtig strohgelbe Nadeln hinterlässt, die ungereinigt bereits bei 79° schmolzen und alle Eigenschaften des sich bei 82° verflüssigenden *p*-Nitrodiazobenzolmethylesters zeigten.

Die Umwandlung von *p*-Nitrodiazobenzolanhydrid in *p*-Nitrodiphenyl geht äusserst leicht von statten, wenn ersteres in Gegenwart von Benzol im Scheidetrichter bei 0° unter kräftigem Schütteln aus dem Diazoniumsalz abgeschieden wird. Der Rückstand der Benzollösung bildet — erst mit Dampf destillirt, dann aus Alkohol umkrystallisirt — glänzende, strohgelbe Nadeln vom Schmp. 114°, dem Geruch und allen sonstigen Eigenschaften des zum Vergleich disponiblen *p*-Nitrodiphenyls. Wegen der schnellen Selbstzersetzung des Oxyds sind auch in diesem Fall die Ausbeuten gering.

Mit Anilin erzeugt das paranitrirte Diazoxyd *p*-Nitrodiazoamidobenzol. Das frisch gefällte Präparat wurde zu unter Eiswasser befindlichem Anilin hinzugefügt, wobei es sich sofort in eine röthliche Krystallmasse verwandelt. Dieselbe wurde abgesaugt, zur Entfernung von Anilin mit verdünnter Essigsäure gewaschen, getrocknet und

wiederholt umkrystallisirt, zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol, zum Schluss aus Chloroform-Ligroïn. Die so erhaltenen goldgelben Nadeln erwiesen sich identisch mit einem Vergleichspräparat (Schmp. 148°).

m-Nitrodiazobenzolanhydrid, $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . O . N_2 . C_6 . H_4 NO_2$.

Aus der wässrigen Lösung von reinem, krystallisirtem *m*-Nitrodiazobenzolnitrat mittels Natronlauge als eigelber Niederschlag erhalten, zersetzt sich selbst bei mehreren Graden unter 0 in weniger als einer Minute zu einer braunen, harzigen Masse. Bei sehr raschem Manipuliren gelingt es, dasselbe grösstentheils unzersetzt auf Thon zu bringen und sich von der ausserordentlichen Explosibilität zu überzeugen, welche schon bei ganz schwachem Reiben laut genug bemerkbar wird. Unter 10 Versuchen missglückten 7, indem der rasch auf das Filter geworfene Niederschlag plötzlich unter starker Dampfentwicklung verpuffte, obwohl er ganz und gar mit Eisstücken durchsetzt war. In gekühltes Benzol eingetragen, erzeugt das Oxyd unter lebhafter Gasentwicklung eine mit Wasserdampf in schimmernden, weissen, schwach diphenylartig riechenden Blättchen übergehende Substanz, vermuthlich *m*-Nitrodiphenyl. Da die Ausbeute (wegen rapider Selbstzersetzung des Oxyds) auch hier sehr gering ist, begnügte ich mich mit der Constatirung obiger Thatsache. Mit alkalischem *α*-Naphtol kuppelt das Oxyd momentan intensiv.

Etwas beständiger ist das

m-Chlordiazobenzolanhydrid, $Cl . C_6H_4 . N_2 . O . N_2 . C_6H_4 . Cl$,

das aus der Lösung von (krystallisirtem) *m*-Chlordiazoniumnitrat auf Zusatz verdünnter Lauge in prächtig eigelben Flocken ausfällt. Das, frisch bereitet durch Spateldruck explodirende, Präparat verwandelt sich in einigen Minuten in ein harmloses, braunes Harz. Benzol ruft heftige Gasentwickelung, Methylalkohol Diazoestergeruch hervor.

Zersetzlicher noch ist

m-Bromdiazobenzolanhydrid, $Br . C_6H_4 . N_2 . O . N_2 . C_6H_4 . Br$,

welches ähnlich wie das vorige aussieht und schon bei leisester Berührung (Druck ist unnöthig) explodirt. Es zeigt gegenüber Benzol und Methylalkohol das zuvor beschriebene Verhalten.

Vorschriften für obige (krystallisirte) Diazoniumnitrate:

1) 4 g *m*-Nitranilin bei 0° mit 10 g HNO_3 (62 pCt.) übergossen; zum Nitratbrei allmählich 7—8 g Amylnitrit, vermischt mit gleichem Gewicht Alkohol (absol.). Nach 10 Min. wird von event. ungelöstem Salz abfiltrirt und durch Zusatz von 20 ccm abs. Alkohol das *m*-Nitrodiazoniumnitrat in Form weisser Nadeln gefällt; das Präparat ist rein. Durch Zusatz von Aether wird eine weitere Fällung erzielt. Das Salz verpufft im unglasirten Mörser gerieben mit lautem Knall.

2) *m*-Bromdiazoniumnitrat wird gerade so aus *m*-Bromanilin hergestellt. Weisse verfilzte Nadeln, wie das *m*-Nitrosalz neutral reagirend und beim Reiben mit Pistill äusserst heftig explodirend.

3) *m*-Chlordiazoniumnitrat, ebenso aus *m*-Chloranilin bereitet; das Amylnitrit wurde in diesem Fall im doppelten Gewicht Alkohol gelöst. Das Präparat reagirte neutral, war aber etwas gelb und schien nicht explosiv; trotzdem sei Vorsicht anempfohlen.

Reduction von normalem und Isodiazobenzolkalium.

Ersteres wird durch vierprocentiges Natriumamalgam kaum angegriffen, letzteres ausserordentlich leicht zu Phenylhydrazin reducirt.

3 g Isosalz wurden allmählich, in 40 ccm Wasser und 4 ccm 8procentiger Natronlauge gelöst, bei 0° mit 450 g Amalgam (bis zum Verschwinden der Isodiazoreaction) versetzt; das Reductionsmittel wird sehr schnell verbraucht und in gleichem Maass Phenylhydrazin in Form glänzender weisser Blätter abgeschieden.

Das Gewicht der mit Aether extrahirten, reinen Base betrug 1.35 g d. h. 75 Procent der Theorie; das daraus mittels Benzaldehyd dargestellte Phenylhydrazon war ohne Weiteres rein und wog 2.5 g (statt 2.6 g).

Eine Wiederholung des Versuchs ergab eine Ausbeute von 72 pCt.

Als dagegen 2 g normales Diazobenzolkalium, in 30 ccm Eiswasser unter Zusatz von 3 ccm Natronlauge (8 pCt.) gelöst, denselben Versuchsbedingungen ausgesetzt wurden, zeigten sich 3 g des Amalgams noch nach einer Stunde unverbraucht; die Flüssigkeit war nach dieser Zeit trüb und mit Harzflocken durchsetzt. Phenylhydrazin konnte nicht isolirt werden.

Mit ähnlichem Resultat verlief der Versuch, eine in üblicher Weise (aus 2 g Anilin) hergestellte und mit überschüssigem Natron versetzte Diazochloridlösung zu reduciren.

Bei vorliegender Untersuchung hatte ich mich zu Beginn der Assistenz des Hrn. Dr. Franz Meimberg, später derjenigen der HHrn. Dr. Meyenberg und Dr. Weiler zu erfreuen. In erster Linie habe ich Hrn. Dr. Alex. Meyenberg meine dankbare Anerkennung auszusprechen für die experimentelle Gewandheit, für das feine Verständniss, für die bei einer so gefahrvollen Untersuchung wohl erwähnenswerthe Unerschrockenheit und für die unermüdliche Hingebung, mit welcher er mir hülfreich zur Seite stand.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

84. H. van Erp: Ueber die Wirkung von schmelzendem Kali auf Methylnitramin und Dimethylnitramin [1]).

(Eingegangen am 15. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Liebig's Ann. 288, 269, 270, äussern sich die HH. Thiele und Lachmann folgendermaassen: »Weit beständiger sind gegen Kali Nitramine vom Typus RNH . NO_2 resp. R_2 . NO_2 (man lese R_2N . NO_2), wo R ein Kohlenwasserstoffradical ist, bei hoher Temperatur werden sie aber in Amin und Salpetersäure gespalten. Constatirt wurde dieses Verhalten am Methyl- und Dimethylnitramin«.

Ein Jeder denkt sich also:

$CH_3 . NH . NO_2 + H_2O = CH_3NH_2 + HNO_3$, und

$(CH_3)_2N . NO_2 + H_2O = (CH_3)_2NH + HNO_3$.

In der That, schwerlich hätten die HH. Thiele und Lachmann eine bessere Wahl treffen können, um zu beweisen, dass das oben citirte nichts weniger als richtig ist.

Ich theilte bereits vor Jahresfrist mit [2]), dass Dimethylnitramin, mit wässriger Kalilauge erhitzt, unschwer in Monomethylamin, Methanal und salpetrige Säure gespalten wird [3]). Weiter bestätigte das Verhalten von Methyläthylnitramin [4]) und Methyl-*n*-Butylnitramin [5]) die Gültigkeit der Gleichung:

$CH_3(C_nH_{2n+1})N . NO_2 + H_2O = C_nH_{2n+1}NH_2 + CH_2O + HNO_2$,

während Methylbenzylnitramin [6]) (und im grossen Ganzen auch dessen *o*- und *p*-Nitroderivat) nach:

$CH_3(C_6H_5 . CH_2)N . NO_2 + H_2O = CH_3NH_2 + C_6H_5CHO + HNO_2$

gespalten wird.

Ich kann nunmehr behaupten, dass auch beim Schmelzen mit Kali Dimethylnitramin die obengenannten Producte liefert, nur noch deutlicher nachweisbar.

Die sauren Nitramine $C_nH_{2n+1}NH . NO_2$ halte ich mit Hrn. Thiele, alkalischen Laugen gegenüber, für sehr resistenzfähig [7]).

Bei der Kalischmelze [8]) findet ausserordentlich leicht Aufspaltung statt. Brennbare alkalische Dämpfe entweichen massenhaft. Dieselben stellen jedoch ebensowenig Methylamin dar, als die an Kali gebundene Säure Salpetersäure ist, trotz der gelungenen »Eisenvitriolreaction (!)« [9]). Ich halte das Gas für ein Gemisch von nahezu

---

[1]) Vergl. auch Rec. trav. Chim. 14, 327.

[2]) Rec. trav. Chim. 14, 48. [3]) Vergl. auch Rec. trav. Chim. 14, 247.

[4]) Rec. trav. Chim. 13, 328. [5]) Rec. trav. Chim. 14, 51, 236.

[6]) Rec. trav. Chim. 14, 237.

[7]) Vergl. auch Rec. trav. Chim. 14, 48, 239.

[8]) Thiele und Lachmann loc. cit. 292.

[9]) Thiele und Lachmann loc. cit. 269.

gleichen Volumina Wasserstoff und Ammoniak; die Säuren sind Ameisensäure und eine stickstoffhaltige Säure. Ueber letztere möchte ich mich indessen nicht so bestimmt aussprechen, als es die HH. Thiele und Lachmann thun. Vielleicht würde dieselbe untersalpetrige Säure darstellen können.

Experimenteller Theil.

Dimethylnitramin (1 g), reinstes Kali (4 g) und Wasser (5 Tropfen) werden während einer Stunde auf 180—200° im Reagenzrohr zusammen erhitzt. Vorgelegtes Wasser nimmt austretende alkalische Dämpfe auf. Dieser wässrigen Flüssigkeit (sie riecht auffallend wenig stark nach Amin) werden nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure von Aether Spuren mitgerissenes Nitramin entnommen; sodann wird sie destillirt. Das Destillat riecht stark nach Methanal, färbt fuchsinschweflige Säure sofort intensiv roth und reducirt energisch ammoniakalische Silberlösung. Der Destillationsrückstand entwickelt mit Kali alkalische Dämpfe; in kaltem Alkohol condensirt erzeugen dieselben nach van Romburgh's sehr bequemer Methode [1]) einen voluminösen Krystallbrei von gelben Nädelchen: Schmelzpunkt 169—173°; nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol 173—174°. Dieser Körper ist also Dinitromonomethylanilin und somit war auch hier die Base Monomethylamin.

Die alkalische Schmelze in wässriger Lösung (ausgeäthert) zeigt ausserordentlich starke »Eisenvitriolreaction«; dieselbe entwickelt, mit Essigsäure schwach angesäuert, mit Jodkalium unter Aufschäumen massenhaft freies Jod. Es ist mir nicht gelungen, eine Spur Salpetersäure mit Sicherheit aufzufinden.

Monomethylnitramin (1 g), Kali (4 g) und Wasser (5 Tropfen) werden unter Kühlung gemischt, sodann nach gelindem Erwärmen sich selbst überlassen: bei 60 — 70° stürmische Gasentwicklung; dieselbe ist bei 80 — 90° fast beendigt. Man erhitzt noch bis 250°, um alles Gas auszutreiben (ungenau gemessen 500 ccm). Ein im mittleren Stadium über Quecksilber gesammeltes Volum von 200 ccm wurde von Wasser und von concentrirter Schwefelsäure auf 115 ccm reducirt. Das unlösliche besass alle Eigenschaften von Wasserstoff. Die Verbrennung lieferte keine Kohlensäure.

Leitet man die alkalischen Gase durch Wasser, säuert mit Salzsäure an, dampft zur Trockne (0.75 g) und zieht mit starkem Alkohol aus, so bleibt ein Rückstand (0.5 g) von reinem Salmiak:

Analyse: Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 43.83.

Gef. » » 43.83.

[1]) Rec. trav. Chim. 4, 189; 8, 252.

Der alkoholischen Lösung wurde eine erste Krystallisation entnommen (0.16 g); ebenfalls reiner Salmiak:

Gef. Procente: Pt 43.80

Die alkoholische Mutterlauge hinterliess 0.09 g Substanz; die hieraus in Freiheit gesetzte Base gab bei der van Romburgh'schen Reaction keine Krystallabscheidung. Es können somit nur ganz minimale Mengen von Methylamin gebildet worden sein.

Die verdünnte wässrige Lösung der Kalischmelze lieferte mit Essigsäure und Jodkalium eine ziemlich schwache Salpetrigsäurereaction. Mit Essigsäure angesäuert entwickelte dieselbe keine rothen Dämpfe, wohl aber nach kurzer Zeit, als jetzt verdünnte Schwefelsäure zugefügt wurde, und sofort in grosser Menge beim Zutröpfeln von concentrirter Schwefelsäure.

Nachdem in einem Theile der ursprünglichen Lösung alle Stickstoffverbindungen durch Reduction mit Zinkstaub und Kali zerstört waren, gab mir Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine mit Sicherheit nachgewiesene Menge Ameisensäure.

Dieses Verhalten ist nicht dasjenige eines Gemenges von Formiat und Nitrat: eine nahezu kalt gesättigte Lösung von beiden Salzen verträgt, bei ganz langsamer Hinzufügung, ein halbes Volum concentrirter Schwefelsäure, bevor sich Oxydation einstellt.

Leiden, 13. Februar 1896.

85. St. von Bondzyński: Ueber das Cholesterin der menschlichen Faeces.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Faeces gesunder Menschen habe ich einen Körper gefunden, welcher zu der Gruppe des Cholesterins gehört, dessen Eigenschaften aber von allen bekannten Gliedern der Gruppe so stark abweichen, dass wir es zweifelsohne mit einem bisher unbekannten Körper zu thun haben. Dieser Körper, den ich vorläufig Koprosterin nenne, ist kein zufälliger Bestandtheil der menschlichen Faeces und wird in denselben im Mittel in einer Menge von 1 g pro Tag ausgeschieden.

Der Körper wurde theils nach der üblichen Methode der Darstellung des Cholesterins erhalten, theils wurden die Alkaliseifen, da sie beim Ausziehen mit Aether leicht mit demselben emulsioniren, in Barytseifen umgewandelt und den trocknen mit Gyps vermengten Baryumsalzen der Fettsäuren das neue Cholesterin im Soxhlet'schen Apparat durch Aether entzogen. Das nach dem Verdunsten

des Aethers zurückgebliebene Oel erstarrte bald zu einem Krystallkuchen aus langen Nadeln.

Der Körper ist in Wasser und Alkalien unlöslich. Absoluter Alkohol löst ihn leicht in der Kälte. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther. Aus verdünntem Alkohol (85 pCt.) krystallisirt er wie aus anderen Lösungsmitteln in langen, feinen, biegsamen Nadeln. Zwei bis drei mal daraus umkrystallisirt zeigt er den constanten Schmelzpunkt 95—96° C. Er ist optisch activ und zwar dreht er die Polarisationsebene nach rechts. Seine specifische Drehung $[\alpha]_D$ ist = + 24°. Im lufttrockenen Zustande abgewogen verliert die Substanz bei 100° C noch 1.5 pCt. an Gewicht. Geringe Gewichtsverluste bei 100° C., die auf Feuchtigkeit zu beziehen sind, wurden noch nach dreiwöchentlichem Trocknen über Schwefelsäure beobachtet.

Die Elementaranalysen der bei 100° C. getrockneten Präparate ergaben:

	Gefunden			Ber. für $C_{25}H_{44}O$	Ber. für das Cholesterin $C_{27}H_{46}O$
	1.		2.		
C	83.41	83.34	83.56	83.33	83.93 pCt.
H	12.24	12.24	12.21	12.22	11.91 »

Die verschiedenen Angaben über die Zusammensetzung des Cholesterins der Galle erfuhren eine Correctur durch Obermüller[1]), aus dessen Untersuchungen sich die Formel $C_{27}H_{46}O$ ergab. Die Zusammensetzung des Koprosterins weicht von dieser Fomel um ein Geringes ab.

Es wurde noch ein Benzoylester des Koprosterins dargestellt. Derselbe entsteht wie derjenige des Cholesterins[2]) beim Erhitzen des Koprosterins mit Benzoylchlorid auf 140° C. Er ist in Aether leicht, in Alkohol fast gar nicht löslich. Aus Aether-Alkohol krystallisirt er in rechtwinkligen Tafeln, welche bei 114—115° C. schmelzen.

Die Elementaranalysen ergaben:

	Gefunden		Ber. für $C_{25}H_{43}O.CO.C_6H_5$	Ber. f. d. Cholesterylbenzoat $C_{27}H_{45}O.CO.C_6H_5$
C	82.94	82.70	82.75	83.20 pCt.
H	10.40	10.20	10.34	10.30 »

Eine Bestätigung der aus den Elementaranalysen sich ergebenden Formel lieferte auch die Verseifung des Benzoylesters mit einer $^1/_3$ normalen alkoholischen Kalilauge.

Von 1 g des Benzoylesters wurden bei der Verseifung 20.1 ccm $^1/_{10}$ norm. Lauge gebunden; berechnet für $C_{25}H_{43}O.CO.C_6H_5$ 20.3 ccm. $^1/_{10}$ norm. Lauge.

Die Menge des bei der Verseifung abgespaltenen Koprosterins ergab sich

aus 1 g des Esters ca.	0.7905 g
berechnet für $C_{25}H_{43}O.CO.C_6H_5$ . .	0.7758 g.

[1]) K. Obermüller, Z. f. physiol. Chem. 15, 37. [2]) l. c. S 42.

Von Cholesterin (Schmp. 145° C.) unterscheidet sich das Koprosterin besonders durch die Art des Krystallisirens, den Schmelzpunkt und durch die Richtung seiner Activität den polarisirten Strahlen gegenüber. Während das Cholesterin der Galle die Polarisationsebene nach links dreht, dreht das Koprosterin dieselbe nach rechts. Sein Benzoylester schmilzt ebenfalls bedeutend niedriger als das Cholesterylbenzoat (Schmp. 150—151°). Die charakteristischen Farbenreactionen des Chloresterins giebt das Koprosterin auch, obwohl mit geringen Abweichungen. Seine chemischen Beziehungen zum Cholesterin dürfen nicht discutirt werden, ehe die Verschiedenheit der Zusammensetzung beider Körper durch die Untersuchung mehrerer Derivate des Koprosterins bestätigt wird. Dies sowie die Frage, ob der Körper ein Gallenbestandtheil ist oder etwa im Cholesterin der Galle seine Muttersubstanz hat, oder aber vielleicht nicht mit der Galle, sondern in den weiteren Darmabschnitten entleert wird, ist den weiteren Forschungen vorbehalten. Wir möchten hier nur noch bemerken — was eine gewisse Richtung unseren Vermuthungen giebt — dass wir in den Faeces neben dem Koprosterin die charakteristischen Krystalle des Cholesterins niemals beobachtet haben.

Heidelberg, Pharmakol. Institut.

86. Euthyme und Boris Klimenko: Ueber die Reaction der unterchlorigen Säure mit Chlorkobalt und Chlormangan.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Ballard[1]) beobachtete bei eingehender Untersuchung der Reaction von unterchloriger Säure mit verschiedenen Chlormetallen, unter Einwirkung dieser Säure auf $CoCl_2$ und $MnCl_2$, bei fortwährender Ausscheidung von Chlor das sich bildende Kobaltsesquioxyd und Manganperoxyd. Diese Reaction wiederholend, hatten wir zum Zweck, dieselbe näher kennen zu lernen, weshalb wir zuerst quantitative Bestimmungen der sich ausscheidenden Substanzen bei Zersetzung der unterchlorigen Säure mit Chlormetallen anstellten und bestimmte Quantitäten von Kobaltsesquioxyd und Manganperoxyd, sowie auch ein gewisses sich ausscheidendes Chlorquantum erhielten.[2])

In Anbetracht der Zahlengrössen-Permanenz, die sich bei diesen Bestimmungen herausstellte, beschäftigten wir uns ferner damit, die Abhängigkeit dieser Grössen von vermehrten oder verminderten Mengen der hierzu genommenen Substanzen näher kennen zu lernen, wo-

[1]) Ann. Chim. Phys. 57, 225.

[2]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. zu St. Petersburg. 27 (1) S. 189.

bei wir die Reaction wie gewöhnlich verlaufen liessen, d. h. in Wasserlösung und bei gewöhnlicher Temperatur.

Es stellte sich heraus, dass bei Abänderung der relativen Mengen von unterchloriger Säure und Chlormetallen sich die erhaltenen Mengen von Kobaltsesquioxyd und Manganperoxyd ungleich verändern. So war bei der Reaction von unterchloriger Säure mit Chlorkobalt, bei Vermehrung des Chlormetalls, die relative Menge des erhaltenen Kobaltsesquioxyds grösser, als bei Vermehrung der unterchlorigen Säure, wogegen beim Mangan das Gegentheil beobachtet wurde. Die relativen Mengen der sich ergebenden Manganperoxyde waren bei der Reaction des Chlormangans mit unterchloriger Säure bei Vermehrung der unterchlorigen Säure grösser als bei Vermehrung des Chlormetalls. Um nun die Abhängigkeit der Grössen der sich ergebenden Substanzen bei Reaction von unterchloriger Säure mit Chlormetallen bei Vermehrung oder Verminderung der relativen Menge der hierzu genommenen Körper zu bestimmen, wurden verschiedene Mengen unterchlorige Säure auf ein und dieselbe Menge Chlormetall und verschiedene Mengen Chlormetall auf ein und dieselbe Menge unterchlorige Säure genommen. Zu diesen Bestimmungen wurde Säure bestimmter Concentration angewandt [1]) und eine genau bestimmte Menge Cubikcentimeter dieser Säure aus der Bürette in eine Normallösung von Chlormetall, die sich in einem Erlenmeyer'schen Kolben befand, und ebenfalls eine bestimmte Menge Cubikcentimeter hatte, zugegossen, wobei hierzu eine solche, vorher für jede einzelne Bestimmung berechnete Menge

[1]) Die unterchlorige Säure zu diesen Bestimmungen wurde durch Einwirkung eines Ueberschusses an Quecksilberoxyd auf Chlorwasser bereitet. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit (eine Nacht) über dem Quecksilberoxyd gestanden, schieden wir die Säure vom Niederschlage ab und destillirten dieselbe in drei Portionen (der erstere, kleinere Theil des Destillats wurde nicht gesammelt). Der bekannten Methode folgend, nach welcher unterchlorige Säure, mit verdünnter Salzsäure vermengt, Jod ausscheidet nach der Gleichung

$$HClO + HCl + 2KJ = H_2O + KCl + J_2,$$

bestimmten wir die Concentration der unterchlorigen Säure durch Jodkalium und $^1/_{10}$ Normallösung von Natrium-Hyposulfit. Bei diesem Vorgang wurde folgende Beobachtung gemacht. Wenn man, statt erst unterchlorige Säure mit Salzsäure zu vermengen, anders verfährt, d. h. auf Jodkalium nur mit unterchloriger Säure, ohne Salzsäure, einwirkt, so scheidet sich Jod aus, jedoch gegen den vorhergehenden Fall genau ein Atom Jod auf ein Molekül unterchloriger Säure, und die zweite Hälfte erst dann, wenn man ein wenig verdünnte Salzsäure hinzufügt. Es wurden viele Bestimmungen *) mit unterchloriger Säure und Jodkalium, von gewisser Concentration, gemacht, die uns alle zu diesem Schluss führten.

*) Siehe Journal der russ. physic.-chem. Gesellschaft zu St. Petersburg. Bd. 27 (1), 249.

von Cubikcentimeter unterchloriger Säure, der Concentration entsprechend, genommen wurde, dass das Verhältniss der Quantitäten von Metall und Säure ein permanentes blieb.

Nach Verlauf einiger Zeit, als die Fällung beendet war, wurden die Niederschläge des Kobaltsesquioxyds und Manganperoxyds in gewogene Glooch'sche Tiegel gesammelt, bei 100° getrocknet und bis zum constanten Gewicht gewogen.

Es wurden hierauf 5 Bestimmungen für Kobalt und 4 für Mangan gemacht [1]).

I. Kobalt.

Der Durchschnitt der auf die Einheit zurückgeführten Zahlen aller dieser 5 Bestimmungen ergiebt folgende relative Mengen von Kobaltsesquioxyd, die sich bei Abänderung der relativen Menge von unterchloriger Säure und Chlorkalk herausstellen:

Relative Mengen des angewandten $CoCl_2$ u. HClO		Relative Mengen des sich ergebenden Co_2O_3
2	2	1.—
2	3	1.15
2	4	1.12
3	2	1.80
4	2	2.22

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chlorkobalt die Mengen des sich bildenden Kobaltoxyds in einer gewissen Abhängigkeit zu der vermehrten oder verminderten relativen Menge der zugesetzten unterchlorigen Säure, sowie auch zu Chlorkobalt stehen, jedoch ist dies nicht immer gleich: bei Vermehrung der unterchlorigen Säure auf ein und dieselbe Menge Chlorkobalt ist die Menge des sich bildenden Kobaltoxyds geringer, als bei Vermehrung des Chlorkobalts auf ein und dieselbe ursprüngliche Menge unterchloriger Säure, und zweitens wird bei einer relativ grossen Menge unterchloriger Säure erst dann mehr Kobaltoxyd erzielt, wenn das Verhältniss der Mengen $CoCl_2$ und HClO dem entspricht, welches durch die Gleichung zur Bildung von Co_2O_3 bedingt ist, d. h. gleich 2 : 3 ist.

II. Mangan.

Der Durchschnitt der auf die Einheit zurückgeführten Zahlen aller dieser 4 Bestimmungen ergiebt folgende relativen Mengen von Manganperoxyd, die sich bei Abänderung der relativen Mengen von unterchloriger Säure und Chlormangan herausstellen:

---

[1]) Siehe Journal der russ. phys.-chem. Gesellschaft zu St. Petersburg. Band 27 (1), 189.

Relative Mengen des angewandten $MnCl_2$ u. HClO		Relative Mengen des sich ergebenden MnO_2
2	2	1.0
2	3	1.44
2	4	2.02
3	2	1.05
4	2	1.10

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass die sich bildenden Mengen von Manganperoxyd, bei der Reaction mit unterchloriger Säure, von den relativen Mengen unterchloriger Säure und Chlormangan abhängen; jedoch ist diese Abhängigkeit der, welche bei Kobalt beobachtet ist, gerade entgegengesetzt, nämlich: bei Vermehrung der Menge von unterchloriger Säure auf ein und dieselbe Menge Chlormangan ist die Menge des sich bildenden Manganperoxyds grösser, als bei Vermehrung des Chlormangans auf ein und dieselbe ursprüngliche Menge von unterchloriger Säure, und zweitens wird dann erst bei relativ grösserer Menge unterchloriger Säure mehr Manganperoxyd erzielt, wenn das Verhältniss der Mengen von $MnCl_2$ und HClO dem entspricht, welches durch die Gleichung zur Bildung von MnO_2 bedingt wird d. h. gleich 1 : 2 ist.

Odessa. Neu-Russ. Universität.

87. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Alkaloïde der Granatwurzelrinde.

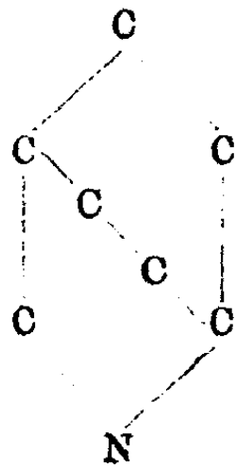
[V. Mittheilung[1]).]

(Eingegangen am 24. Februar.)

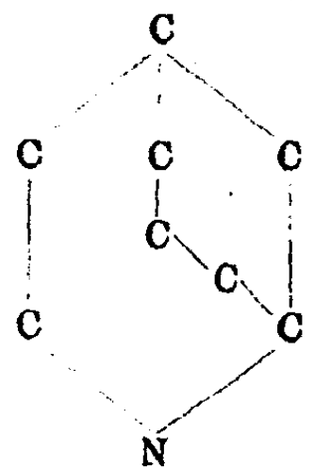
Wir berichten hier in Kürze über unsere weiteren Untersuchungen über die Derivate des Granatanins, welche, wie wir glauben, uns jetzt zur Aufstellung der Constitutionsformeln dieser Körper ermächtigen. Um weitere Stützen für dieselben zu finden, haben wir auch einige Versuche in der Tropinreihe gemacht und dieselbe dadurch vervollständigt, dass wir auch das dem Tropin entsprechende Keton dargestellt haben. Das Nähere über diese Versuche ist in der folgenden Abhandlung enthalten.

Wir wollen vorgreifend hier gleich bemerken, dass die Granatwurzelalkaloïde als Kernhomologe der Tropinbasen aufzufassen sind. Wenn man zur Deutung ihrer Constitution das folgende Schema zu Grunde legt:

[1]) Siehe die früheren Mittheilungen: diese Berichte 25, 1601; 26, 156 und 2738; 27, 2850.



Schema der Tropinbasen



Schema der Granataninbasen

so werden alle Schwierigkeiten, die wir in unserer letzten Abhandlung erwähnten[1]), behoben und die neu hinzugekommenen Thatsachen finden eine befriedigende Erklärung.

Bei der grossen Verwandtschaft der beiden Basenreihen scheint uns aber eine Aenderung der bisherigen Nomenclatur derselben geboten, um zu einer übereinstimmenden Bezeichnungsweise zu gelangen. Bei der Benennung der Granatwurzelrindenalkaloïde sind wir damals von den tertiären Basen ausgegangen und haben deshalb für die entsprechenden entmethylirten, secundären Basen die Vorsilbe »Nor« gebraucht. Dieselbe ist jedoch, nach unserer Meinung, besser zu vermeiden und schlagen wir deshalb vor, zum Ausgangspunkt der Nomenclatur die gesättigte sauerstofffreie Base zu wählen und dieselbe Granatanin zu nennen. In der Tropinreihe möchten wir uns erlauben, für die entsprechende Verbindung, das Norhydrotropidin, die Bezeichnung Tropanin einzuführen. Die weiteren Abkömmlinge der beiden Grundverbindungen würden dann die folgenden Namen erhalten:

Granatanin, $C_8H_{14}NH$,
Granatenin, $C_8H_{12}NH$,
Granatonin, $C_8H_{12}ONH$?,
Granatolin, $C_8H_{13}(OH)NH$.

n-Methylgranatanin, $C_8H_{14}NCH_3$,
n-Methylgranatenin, $C_8H_{12}NCH_3$,
n-Methylgranatonin, $C_8H_{12}ONCH_3$,
n-Methylgranatolin, $C_8H_{13}(OH)NCH_3$.

Tropanin, $C_7H_{12}NH$ (Norhydrotropidin),
Tropenin, $C_7H_{10}NH$?,
Troponin, $C_7H_{10}ONH$?,
Tropolin, $C_7H_{11}(OH)NH$ (Tropigenin).

[1]) Diese Berichte 27, 2861.

n-Methyltropanin, $C_7H_{12}NCH_3$ (Hydrotropidin),
n-Methyltropenin, $C_7H_{10}NCH_3$ (Tropidin),
n-Methyltroponin, $C_7H_{10}ONCH_3$,
n-Methyltropolin, $C_7H_{11}(OH)NCH_3$ (Tropin).

Die Ecgoninalkaloïde wären natürlich in entsprechender Weise zu bezeichnen.

Oxygranatanin.

Als Nachtrag zu unserer letzten Mittheilung wollen wir hier anführen, dass das Granatanin sich in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat in eine sauerstoffhaltige Base überführen lässt. Zu dem Zwecke trägt man, unter stetem Schütteln, 200 ccm einer 2 procentigen Kaliumpermanganatlösung in eine Lösung von 2 g Granatanincarbamat in 20 ccm Wasser ein, die 4 g Kalihydrat enthält. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man vom Manganschlam ab und dampft das angesäuerte Filtrat ein. Aus demselben erhält man durch Eindampfen, Uebersättigen mit Aetzkali und Ausäthern die neue Base, welche, behufs Trennung von unverändertem Granatanin, in ätherischer Lösung mit Kohlensäure behandelt wird. Die vom Carbamat abgegossene Lösung hinterlässt die Oxybase als schwach gefärbte krystallinische Masse, welche bei ca. 146° schmilzt. Zur Analyse wurde dieselbe in das salzsaure Salz zurückverwandelt, welches aus Alkohol-Aether umkrystallisirt wurde. Aether scheidet aus der alkoholischen Lösung des Salzes feine weisse Nadeln aus, die bei 225° unter vollkommener Zersetzung schmelzen. Aus der Analyse des salzsauren Salzes, des Chloroplatinats und des Benzoylderivats folgt für die Base die Formel

$$C_8H_{15}NO.$$

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO.HCl$.

Procente: C 54.08, H 9.01.
Gef. » » 54.16, » 9.18.

Das Chloroplatinat fällt erst nach einiger Zeit in Nadeln aus, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden können. Bei 200° färben sie sich braun und bei 230° zersetzen sie sich unter vorherigem Sintern vollständig.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{15}NO)_2.H_2PtCl_6$.

Procente: C 27.78, H 4.63, Pt 28.12.
Gef. » » 28.08, » 4.84, » 27.99.

Das Benzoylderivat, $C_8H_{14}NO.CO.C_6H_5$, lässt sich durch Schütteln der gereinigten Base mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung erhalten. Das erstarrende Product wird in ätherischer Lösung mit verdünnter Salzsäure und dann mit 10 proc. Soda geschüttelt und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels aus Petroläther umkrystallisirt. Es schmilzt bei 69—70°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}NO_2$.

Procente: C 73.47, H 7.76.

Gef. » » 73.57, » 7.98.

Ueber die Constitution des Oxygranatanins möchten wir hier uns noch nicht äussern. Da es Fehling'sche Lösung reducirt, könnte es vielleicht eine Base aldehydartiger Natur sein.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir anführen, dass wir zum Vergleiche auch das Tropanin dargestellt haben, um es, wenn nöthig, der Oxydation zu unterwerfen. Unsere diesbezüglichen Versuche sind noch nicht zum Abschlusse gelangt, doch möchten wir bemerken, dass die Darstellung des Tropanins (Norhydrotropidin) aus dem Methyltropolin (Tropin) ganz genau so verläuft wie jene des Granatanins, wenn man anstatt Ladenburg's Methode zu verfolgen, sich des von uns eingehaltenen Weges bedient. Ebenso sind die Eigenschaften der beiden Basen sich zum Verwechseln ähnlich. Wir haben die Base auch nach Ladenburg[1]) dargestellt und können selbstverständlich dessen Angaben bestätigen, nur beim Nitrosamin des Tropanins haben wir einen erheblichen Unterschied im Schmelzpunkt gefunden und anstatt 116—117° für das aus Petroläther krystallisirte Product 139° beobachtet.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N.NO$.

Procente: C 60.00, H 8.60.

Gef. » » 59.87, » 9.04.

Für das salzsaure Salz haben wir ebenfalls nicht den Schmelzpunkt 281° beobachten können, das von uns bereitete Salz sintert und schwärzt sich bei 280—285°, ist aber dabei noch nicht geschmolzen.

Oxydation des Granatals[2]) (Dihydrogranaton).

In der Granatanreihe entspricht das Granatal dem Tropilen. Letzteres ist bekanntlich nach Merling als Tetrahydrobenzaldehyd aufzufassen. Wir haben zur Erforschung der Constitution des Granatals dasselbe mit Kaliumpermanganat oxydirt und dabei die normale Adipinsäure erhalten. Zu diesem Zwecke wurde 1.5 g Granatal in 300 ccm Wasser vertheilt und in die kalte, alkalisch gemachte Flüssigkeit nach und nach unter Umschütteln 475 ccm einer 2procent. Permanganatlösung eingetragen. Dabei verschwindet der eigenthümliche Geruch des Granatals und die Oxydation ist als beendet zu betrachten. Die alkalische, vom Manganniederschlag befreite Flüssigkeit giebt nach dem Einengen beim Ansäuern und wiederholten Ausäthern in guter Ausbeute die obengenannte Säure. Letztere wurde erst auf

[1]) Diese Berichte 20, 1649. [2]) Diese Berichte 26, 2746.

Thonplatten abgesaugt, dann einige Male aus Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 153—153.5°[1]).

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_4$.

Procente: C 49.31, H 6.85.

Gef. » » 49.28, » 5.98.

Zur sicheren Feststellung der Identität unserer Säure mit der normalen Adipinsäure, die wir der Güte des Hrn. Prof. Balbiano in Rom verdanken, haben wir das von uns dargestellte Präparat mit letzterer Säure vergleichen und uns von der vollkommenen Uebereinstimmung beider Substanzproben überzeugen können. Ferner hat Hr. Dr. Brugnatelli, der die normale Adipinsäure auf Balbiano's Veranlassung krystallographisch untersucht hatte, die Freundlichkeit gehabt, auch unser Präparat damit zu vergleichen, und konnte derselbe fernerhin die Identität beider Körper bestätigen.

Da die Krystallform der normalen Adipinsäure noch nicht genau bekannt zu sein scheint, so erlauben wir uns hier aus einer Abhandlung[2]), die uns Hr. Dr. Brugnatelli gütigst zur Verfügung gestellt hat, die wichtigsten krystallographischen Daten zu entnehmen und mitzutheilen.

$$a : b : c = 1.9637 : 1 : 1.79\ ?;$$
$$\beta = 42^0\ 55'.$$

	Beobachtet	Berechnet
(001):(100)	42° 55′	—
(110):($\bar{1}$10)	73° 35′	—
(001):($\bar{1}$01)	61° 47′	—
(001):(110)	64° 00′	63° 59′
(10$\bar{1}$):(100)	75° 23′	75° 18′

Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene und durch die $\{100\}$-Flächen tritt fast normal die spitze Mittellinie aus; durch $\{001\}$ beobachtet man die optische Axe, welche mit der Normale zur Fläche nach vorne einen scheinbaren Winkel von ungefähr 15° bildet. Die Doppelbrechung ist energisch und zwar negativ. Die Dispersion der optischen Axen klein mit $\varrho < v$.

Die Krystalle, aus Essigester, sind entweder tafelförmig nach $\{001\}$ oder prismatisch nach [001] ausgebildet. Höchst charakteristisch

[1]) Der Schmelzpunkt der normalen Adipinsäure wird bei 149—149.5° (Beilstein's Handbuch, III. Aufl., I. Bd.) angegeben. Wir haben jedoch an allen uns zugänglichen Präparaten den oben angegebenen Schmelzpunkt gefunden. Die Skala unseres Thermometers beginnt allerdings bei +90°, so dass die Temperaturen als corrigirt zu betrachten sind.

[2]) Die ausführliche Mittheilung wird Hr. Dr. Brugnatelli in Groth's Zeitschrift für Krystallographie veröffentlichen.

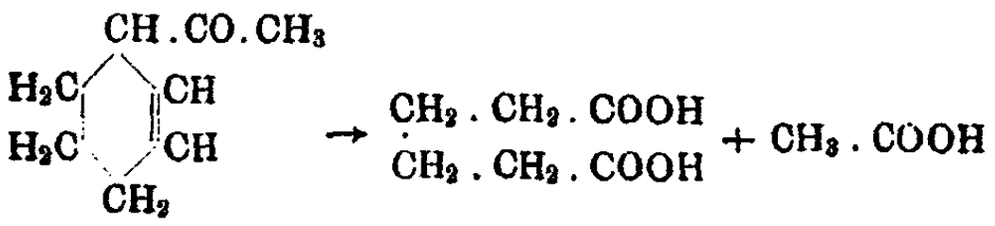
ist eine nie fehlende, sehr feine Streifung auf den {100} - Flächen, welche mit der Verticalaxe parallel läuft.

Wir wollen noch anführen, dass auch beim Oxydiren des Granatals mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure normale Adipinsäure erhalten wird.

Nach diesen Beobachtungen schien es uns wünschenswerth, auch das Oxydationsproduct des Tropilens näher kennen zu lernen. Es ist bekannt, dass Ladenburg[1]) bei der Oxydation desselben mit Salpetersäure eine Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäure erhielt, deren Ammonsalz jedoch sich krystallographisch vom normalen adipinsauren Ammon als verschieden erwies.

Wir haben auf dem oben angegebenen Wege das Tropilen oxydirt und dabei ebenfalls normale Adipinsäure erhalten.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die Beziehungen zwischen Tropilen und Granatal in der That sehr enge sind, und glauben wir daher, dass es gestattet ist, dem letzteren eine dem ersteren nachgebildete Constitution zu ertheilen. Wir vermuthen jedoch, dass das Granatal nicht, wie wir zuerst angenommen hatten, ein Tetrahydrophenylessigsäurealdehyd ist, sondern vielmehr, dass es als Tetrahydroacetophenon aufgefasst werden müsse. Wir glauben, dass diese Annahme sowohl mit seiner Entstehung als mit seinem Verhalten in besserer Uebereinstimmung stehe. Die Bildung von normaler Adipinsäure ist bei Zugrundelegung der Merling'schen Tropilenformel[2]) leicht verständlich:



Es ist ferner zu bemerken, dass durch diese Auffassung die Analogie der Spaltungen der Jodmethylate des Methylgranatenins und des Methylgranatonins besser hervortritt, denn aus dem letzteren erhält man dabei das Granaton oder Dihydroacetophenon.

In bester Uebereinstimmung damit steht aber das Verhalten des von uns dargestellten Jodmethylats des Methyltroponins, welches, wie dies aus der folgenden Abhandlung hervorgeht, bei der Zersetzung mit doppeltkohlensaurem Natron Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin liefert.

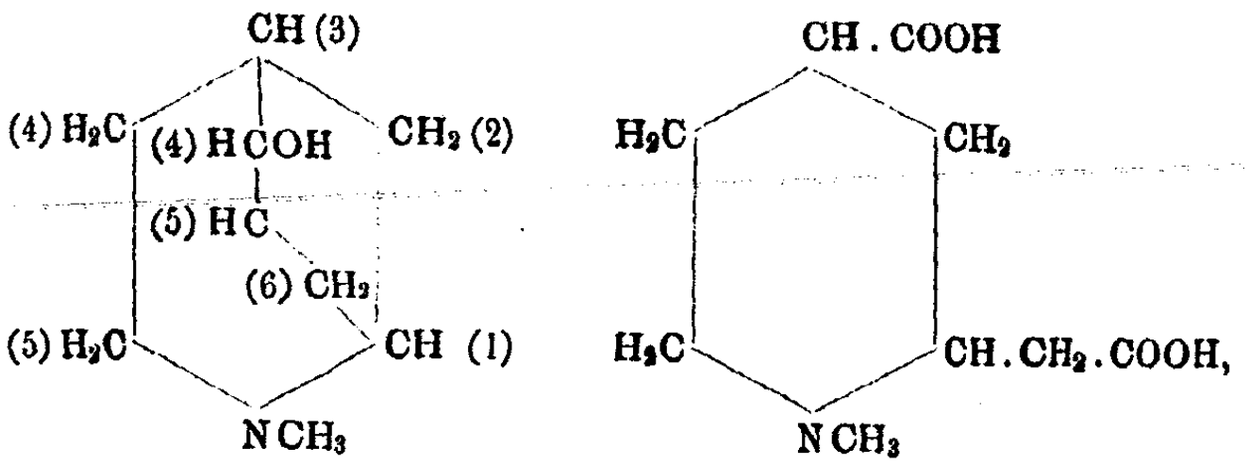
Homotropinsäure (Granatsäure).

Die beste Stütze für unsere Auffassung der Granataninalkaloïde giebt aber das Oxydationsproduct des Methylgranatolins. Wie aus

[1]) Ann. d. Chem. 217, 138. [2]) Diese Berichte 24, 3116.

dem Tropin (Methyltropolin) die Tropinsäure entsteht, so war aus dem ersteren eine Homotropinsäure zu erwarten. Die Constitution der Merling'schen Säure ist zwar bis jetzt noch nicht direct erwiesen, doch haben die in der letzten Zeit erschienenen Arbeiten Willstätter's [1]) die Merling'sche Auffassung der Tropinsäure so wahrscheinlich gemacht, dass wir dessen Ansichten vollkommen theilen.

Wenn man dem Methylgranatolin nachstehende Formel zuertheilt, so muss die Oxydation zu einer Methylpiperidincarbonessigsäure führen:



und glauben wir, die von uns erhaltene Säure als solche ansprechen zu dürfen.

Die Oxydation des Methylgranatolins (man wird wahrscheinlich ebenso gut vom Methylgranatonin ausgehen können) haben wir nach dem Merling'schen Vorbild ausgeführt [2]). Auf 4 g Granatolin in 20 ccm Wasser gelöst haben wir in der Regel 10 g Chromsäure und 14 g Schwefelsäure, mit 200 g Wasser verdünnt, verwendet. Bei Anwendung von 8 g Chromsäure erhält man nur Spuren der gesuchten Säure, mit 12 g Chromsäure scheinen die Ausbeuten besser auszufallen, doch bleibt die ganze Darstellungsweise immer eine wenig befriedigende.

Nach 2stündigem Kochen wurde das Oxydationsgemisch mit Wasser verdünnt, mit schwefeliger Säure versetzt und das Chrom mit Ammoniak heiss ausgefällt. Das stets mehr oder weniger hellgelb gefärbte Filtrat giebt beim Eindampfen einen stark gefärbten Rückstand. Letzterer wurde mit Alkohol heiss ausgezogen und der so gewonnene Salzrückstand mit Barytwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Die nach der Behandlung mit Kohlensäure erhaltene Barytsalzlösung war immer so stark gefärbt, dass eine Entfärbung mit Thierkohle nothwendig wurde. Nach Ausfällung des Baryts mit Schwefelsäure wurde schliesslich das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingeengt. Eine Ausfällung der neuen Säure mit Alkohol erwies sich als unzweckmässig, da hierbei sich nur geringe

[1]) Diese Berichte 28, 2277 und 3271. [2]) Ann. d. Chem. 216, 348.

Mengen eines amorphen Körpers ausscheiden; nach längerem Stehen erstarrt aber der besagte Syrup theilweise zu einer krystallinischen Masse. Letztere lässt sich nun nach dem Absaugen durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser weiter reinigen und kann schliesslich aus der alkoholisch-wässrigen Lösung mit Aether gefällt werden. Wenn man keinen grossen Ueberschuss an letzterem verwendet, scheidet sich die neue Säure in kleinen, farblosen Prismen oder rhombischen Täfelchen aus, die öfters rosettenartig gruppirt sind. Bei raschem Ausfällen erhält man sie in Form von kleinen, weissen, kugelförmigen Aggregaten. Die Ausbeute an krystallinischer Säure ist stets geringer als bei der Darstellung der Tropinsäure und die Reinigung eine viel schwierigere. Den syrupförmigen Antheil des Oxydationsproducts haben wir vorläufig nicht weiter untersucht.

Die neue Säure, die wir Granatsäure nennen wollen, zeigt in ihren Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit der Tropinsäure. Sie ist, wie diese, in Alkohol und Aether fast unlöslich und kann aus Wasser umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen im Röhrchen fängt sie bei 235° zu sintern an und schmilzt unter starkem Aufschäumen zwischen 240° und 245°. Die Tropinsäure schmilzt unter ähnlichen Erscheinungen bei ca. 248°.

Die Formel $C_9H_{15}NO_4$ wurde sowohl durch die Analyse der freien Säure als namentlich durch jene des Golddoppelsalzes bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_4$.

Procente: C 53.73, H 7.46.

Gef. » » 53.21, 53.33, » 7.78, 7.83.

Das Chloroaurat scheidet sich aus der concentrirten salzsauren Lösung der Säure beim Versetzen mit Goldchlorid und Stehenlassen über Schwefelsäure in derben, gelben Rosetten aus, welche, unter vorherigem Sintern, bei 190° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_4 . HAuCl_4$.

Procente: C 20.00, H 2.96, Au 36.52.

Gef. » » 19.91, » 3.09, » 36.18.

Wir glauben, dass sich aus den entsprechenden Dicarbonsäuren sowohl das Granatonin als auch das Troponin werden synthetisch aufbauen lassen. Nach dem Vorbilde der partiellen Synthese des Kamphers von Bredt[1]) ist zu erwarten, dass die 2.5-Piperidincarbonessigsäure durch Kohlensäure- und Wasserabspaltung das Troponin liefern wird

$$C_5H_8NH<\begin{matrix}COOH\\CH_2 . COOH\end{matrix} = C_5H_8NH<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

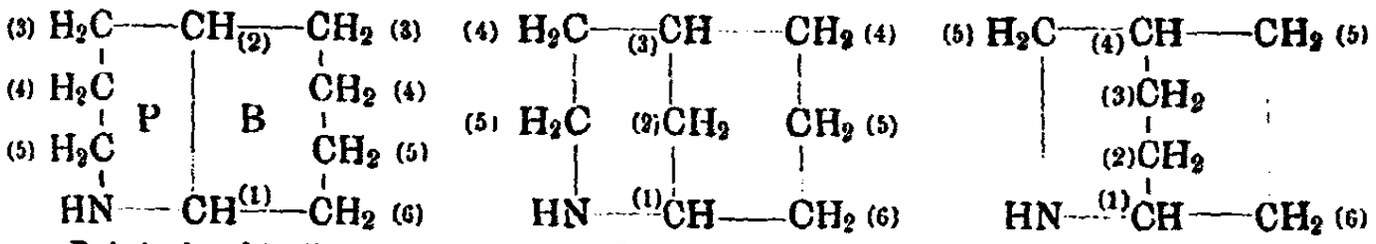
Was die Constitution des Granatonins (und mithin auch des Granatolins und deren *n*-Methylderivate) anbetrifft, so ist die Lage des Sauerstoffatoms bis zu einem gewissen Grade noch unbestimmt; aus der

[1]) Ann. d. Chem. 289, 3.

Bildung der Granatsäure muss man, nach unserer Auffassung, aber jedenfalls folgern, dass das Sauerstoffatom eine der in obiger Formel mit 4, 5 oder 6 bezeichneten Stellen einnehmen wird. Die Lage in 4 ist freilich vorläufig noch eine willkürliche.

Dementsprechend wird man das Granatonin entweder aus der 1.3-Piperidincarbonpropionsäure oder aus der 1.3-Piperidindiessigsäure erhalten können.

Zum Schlusse wollen wir noch anführen, dass nach unserer Auffassung, das Granatanin unter den sechsgliedrigen Doppelringen eine wichtige Lücke ausfüllt und zwischen dem Tropanin und dem Dekahydrochinolin (Chinolanin) seinen Platz findet. Dieses letztere wurde von Bamberger und Lengfeld [1]) dargestellt und gleicht auch in den Eigenschaften seinen zwei niedrigeren Kernhomologen. Diese Beziehungen lassen sich jedoch viel besser übersehen, wenn man das Granatanin und das Tropanin in einer von der üblichen scheinbar etwas verschiedenen Form darstellt, indem man gleichsam die sog. Brückenkohlenstoffatome um 180° aus dem Pyridinringe herausdreht (siehe zum Vergleich die oben angeführte Methylgranatolinformel):



Dekahydrochinolin. Granatanin. Tropanin.

Während, wie es scheint, zwei aromatische sechsgliedrige Ringe nur in Orthostellung einen Doppelring bilden können, sind bei Aufhebung der aromatischen Bindungsweise alle Anlagerungsformen beständig. Es werden dadurch sechsgliedrige Doppelsysteme, aus 9 und aus 8 Atomen bestehend, möglich, bei welchen die Verkettung der beiden Ringe resp. in Meta- und Parastellung stattfindet. Die drei Doppelsysteme haben daher 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome gemeinsam.

Beim Tropaninring sind die Stellungen 3 und 5 und 2 und 6 gleichwerthig und können die Kohlenstoffatome 2, 3 und 5, 6 mit einander vertauscht werden; beim Granataninring hingegen sind, wie beim Chinolin, alle Stellungen verschieden.

Schliesslich sei es uns gestattet, der Firma E. Merck bei dieser Gelegenheit nochmals unseren Dank auszusprechen, denn ohne ihre Unterstützung wäre es uns nicht möglich gewesen, das Material zu diesen Untersuchungen zu erlangen.

Bologna, 19. Februar 1896.

[1]) Diese Berichte 23, 1145.

88. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das *n*-Methyltroponin.

(Eingegangen am 24. Februar.)

In der Tropanreihe fehlte bisher das dem Methylgranatonin entsprechende Keton, dessen Alkohol das gewöhnliche Tropin (Methyltropolin) ist. Da wir aber gleich zu Anfang unserer Untersuchungen über die Granatwurzelalkaloïde eine wichtige Spaltung des Jodmethylats des Methylgranatonins kennen gelernt hatten, erschien es uns wichtig, nachzusehen, ob auch in der Tropaninreihe das Jodmethylat der Ketonbase sich in entsprechender Weise verhalten würde. Dies war die Veranlassung zu den in dieser Mittheilung beschriebenen Versuchen.

Zunächst haben wir uns überzeugt, dass bei vorsichtiger Oxydation mit der Beckmann'schen Mischung [1]) das Methylgranatolin in Methylgranatonin (Pseudopelletierin) übergeführt werden kann.

Wenn man 1 g Methylgranatolinsulfat mit 10 g der nach den Angaben Beckmann's bereiteten Mischung aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure während ungefähr 5 Stunden bei 50—55° digerirt, ist die Oxydation theilweise in dem gewünschten Sinne erfolgt. Wir haben uns jedoch überzeugt, dass der Process immer unvollständig bleibt, auch wenn man höher erhitzt oder eine grössere Menge (20 g) der Beckmann'schen Mischung verwendet; im letzteren Falle erhält man nur eine geringere Ausbeute an wiedergewonnenen Basen, in welchen aber stets ein grosser Theil unverändertes Methylgranatolin enthalten ist. Um das Methylgranatonin aus dem Gemenge abzuscheiden, wird die grüngefärbte Oxydationsflüssigkeit mit Natronhydrat übersättigt, ausgeäthert und das erhaltene Product aus Petroläther umkrystallisirt; zunächst scheidet sich unverändertes Methylgranatolin vom Schmelzpunkt 100° aus, die Mutterlaugen liefern dann beim freiwilligen Verdunsten Krystalle, die bei 46° schmelzen und alle Eigenschaften des Methylgranatonins besitzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr $^1/_3$ des angewandten Methylgranatolins. Zur sicheren Identificirung haben wir die erhaltene Base in das gut krystallisirende Chloroaurat verwandelt und das letztere mit dem gleichen Salz des natürlichen Methylgranatonins verglichen. Beide Präparate zeigten den Schmelzpunkt 162°, unter vorheriger Sinterung und Zersetzung.

Nach diesen Erfahrungen haben wir das Methyltropolin (Tropin) der gleichen Behandlung unterworfen und zu unserer freudigen Ueberraschung gefunden, dass in diesem Falle die Oxydation fast quantitativ erfolgt. Zu diesem Zwecke wurden 8 g Tropinsulfat mit 80 g der Beckmann'schen Mischung 7 Stunden lang auf dem Wasser-

[1]) Ann. d. Chem. 250, 325.

bade bei 50—55° digerirt; die saure Flüssigkeit wird wie oben angegeben behandelt und das erhaltene Product aus Petroläther krystallisirt. Das gebildete Keton, *n*- Methyltroponin, scheidet sich in langen, breiten, bei 42° schmelzenden farblosen Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit zerfliessen und nicht unbeträchtlich flüchtig sind. So sind zum Unterschiede von Tropin, wenn man einige Krystalle auf einem Uhrglas liegen lässt, dieselben nach kurzer Zeit zerflossen und nach 24 Stunden völlig verschwunden.

Das Methyltroponin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am wenigsten noch in Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO$.

Procente: C 69.06, H 9.35.

Gef. » » 69.40, 68.96, » 9.70, 9.62.

Das Goldsalz ist ein krystallisirtes, canariengelbes Pulver, welches beim Kochen mit Wasser sich leicht reducirt; es wurde daher nicht umkrystallisirt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 163°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO.\ HAuCl_4$

Procente: Au 41.00.

Gef. » » 41.04.

n-Methyltroponinoxim. Zur Darstellung dieses Körpers sind wir genau wie bei der Bereitung des Methylgranatoninoxims[1]) vorgegangen. 1 g der Ketonbase wurde einige Tage in einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat, 2 g Natriumcarbonat in 10 ccm Wasser stehen gelassen und hierauf aus der mit Kaliumcarbonat gesättigten Flüssigkeit ausgeäthert. Das so erhaltene Oxim lässt sich ebenfalls aus Aether umkrystallisiren und bildet farblose Prismen, die bei 115—116° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O$

Procente: N 18.2.

Gef. » » 18.8.

Die Constitution der neuen Ketonbase kann, ihrer Entstehung nach, nur die folgende sein:

$$C_5H_8N(CH_3)<\begin{matrix}CHOH\ (5)\\ CH_2\quad (6)\end{matrix} \rightarrow C_5H_8N(CH_3)<\begin{matrix}CO\ (5)\\ CH_2\ (6)\end{matrix}$$

n-Methyltropolin (Tropin) — *n*-Methyltroponin.

Spaltung des *n*-Methyltroponinjodmethylats.

Nach unserer Auffassung der Constitution der Granatanbasen (siehe die vorige Abhandlung) stand zu erwarten, dass, analog der Spaltung des Methylgranatoninjodmethylats durch Alkalien in Dimethylamin und Dihydroacetophenon (Granaton), das Jodmethylat des

[1]) Diese Berichte 26, 156.

Methyltroponius bei entsprechender Behandlung in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd zerfallen würde. Dies findet nun in der That statt, nur ist der Process in diesem Falle weniger glatt, was vermuthlich zum Theil davon abhängen mag, dass der Dihydrobenzaldehyd, der hierbei entsteht, eine durch Alkalien viel leichter veränderliche Substanz ist als das Granaton. Dementsprechend haben wir weder mit Aetzkali noch mit Aetzbaryt die gewünschte Zersetzung erhalten können, am vortheilhaftesten hat sich noch das Natriumbicarbonat erwiesen. Auch das mit Silberoxyd dargestellte freie Hydrat zersetzt sich nur unter starker Braunfärbung.

Das *n*-Methyltroponinjodmethylat, ($C_7H_{10}ONCH_3.CH_3J$), erhält man durch Digestion der Ketonbase in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl auf dem Wasserbade als ein schwerlösliches weisses Pulver, welches sich aus Wasser in grossen, farblosen, würfelförmigen Krystallen abscheidet. Beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung mit Kali tritt sofort Braunfärbung und Verharzung ein, während ein ammoniakalisch riechendes Gas entweicht; in ähnlicher Weise verhält sich auch Barytlösung. Mit Kaliumcarbonat tritt hingegen ein äusserst stechender bittermandelölartiger Geruch auf, aber das Hauptproduct ist ein braunes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel. Die Zersetzung geht, wie gesagt, am besten noch mit Natriumbicarbonat. Das Jodmethylat wird zu dem Zwecke mit doppeltkohlensaurem Natron innig gemischt und mit Wasser zu einem Brei angerührt; beim Destilliren geht mit dem Wasser eine ölige Flüssigkeit von dem besagten stechenden Geruch über. Zur Reinigung wird das Ganze mit Wasserdämpfen destillirt und das Oel, nach dem Ansäuern des stark alkalischen Destillates, mit Aether entfernt. Die mit geglühter Potasche getrocknete ätherische Lösung hinterläst beim Abdunsten eine stechend bittermandelölartig riechende Flüssigkeit, welche bei einem Drucke von 14 mm bei 70—72° siedet. Die Ausbeute ist jedoch sehr gering, denn bei der oben erwähnten Destillation mit Wasserdampf bleiben immer grössere Mengen eines dicken, nicht flüchtigen Oeles im Destillationskolben zurück.

Die so erhaltene Flüssigkeit hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Dihydrobenzaldehyds.

Analyse: Ber. für C_7H_8O.

Procente: C 77.77, H 7.41

Gef. » » 77.13, 77.37. » 7.60, 7.37.

Sie reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung; färbt sich am Licht und an der Luft bald gelbbraun; mit Schwefelsäure giebt sie eine braunrothe Färbung. Wir halten es für wahrscheinlich, dass die von uns erhaltene Verbindung identisch sei mit dem von Einhorn und Eichengrün[1]) aus dem Anhydroecgonindibromid (*n*-Methyl-

[1]) Diese Berichte 23, 2880.

5-6-dibromtropanin-1-carbonsäure) erhaltenen Dihydrobenzaldehyd, um so mehr, als die von uns gefundene Zersetzung eine gewisse Aehnlichkeit mit der Spaltung des Anhydroecgoninindibromids [1]) besitzt. Wir haben ferner gefunden, dass unser Dihydrobenzaldehyd bei 124 mm Druck bei 120—122° übergeht, während jene Forscher für ihr Product den Siedepunkt 121—122° bei 120 mm angeben. Bei der geringen Menge Substanz, über die wir verfügten, ist es uns leider nicht gelungen, das leicht zersetzliche Hydrazon des Aldehydes rein darzustellen.

In der wässrigen Flüssigkeit ist reichlich Dimethylamin enthalten, das wir ohne Schwierigkeit durch das bei 212° schmelzende Chloroplatinat nachweisen konnten.

Analyse: Ber. für $[(CH_3)_2NH]_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 38.91.

Gef. » » 38.88.

Wenn auch die Zersetzung des *n*-Methyltroponinjodmethylats nicht so glatt wie jene des *n*-Methylgranatoninjodmethylates erfolgt, so glauben wir doch sicher, dass beide Reactionen innig verwandt und in gleicher Weise zu deuten sind. Freilich können wir vor der Hand über den Mechanismus derselben keine erschöpfende Erklärung geben, doch halten wir, im Vorbehalte weiterer Studien, die folgenden Gleichungen für eine vorläufige Orientirung über den Verlauf der beiden Processe für zulässig:

I. $C_8H_{12}ON(CH_3)_2J + NaOH = C_8H_9N(CH_3)_2 + NaJ + 2H_2O$,
Dimethylgranatoninjodid

II. $C_8H_9N(CH_3)_2 + H_2O = C_8H_{10}O + NH(CH_3)_2$;
Granaton

und in entsprechender Weise:

I. $C_7H_{10}ON(CH_3)_2J + NaOH = C_7H_7N(CH_3)_2 + NaJ + 2H_2O$,
Dimethyltroponinjodid

II. $C_7H_7N(CH_3)_2 + H_2O = C_7H_8O + NH(CH_3)_2$,
Dihydrobenzaldehyd.

Bologna, 19. Februar 1896.

[1]) Siehe Einhorn, diese Berichte 26, 451.

89. Hans Wislicenus: Glatte Reduction der Nitrogruppe zur Hydroxylamingruppe.

(Eingeg. am 26. Februar).

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit L. Kaufmann[1]) gezeigt, dass sich das amalgamirte Aluminium als neutrales Reductionsmittel unter Anderem gut zur Reduction des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin eignet. Wir erhielten bei der Reduction in 90 procentigem Alkohol ca. 38 pCt. der theoretischen Ausbeute. Ich gab damals schon an, dass die Reduction in ätherischer Lösung dem Anschein nach glatter verläuft, habe jedoch auf Wunsch Prof. Bamberger's alle weiteren Versuche zur Reduction von Nitrokörpern[2]) sofort beiseite gelegt, nun aber gelegentlich die Reduction von Nitrobenzol in Aether wiederholt, um die günstigsten Bedingungen festzustellen. Der Erfolg veranlasst mich, dieses vortheilhafteste Verfahren ausführlicher zu beschreiben, denn das Bedürfniss nach einem Mittel zur glatten Ueberführung der Nitrokörper in die höchst werthvollen Hydroxylaminderivate wird wohl jeder verspürt haben, der die Launen der Zinkstaubmethode[3]) erfahren hat.

Das beste Mittel hierfür scheint allgemein die Reduction mittels amalgamirten Aluminiums in ätherischer Lösung unter gewissen Bedingungen zu sein. Was dem Nitrobenzol recht ist, ist im Allgemeinen den Nitrokörpern billig.

Wenn man Nitrobenzol in mindestens der 10 fachen Menge gewöhnlichen Aethers löst, dazu (dem Gewicht nach etwas weniger als Nitrobenzol) frisch bereitetes amalgamirtes Aluminium[4]) und ebensoviel Wasser giebt, so tritt leicht eine so energische Reaction ein, dass die grösste Menge des Wasserstoffs verloren geht, der Aether in schäumendes Sieden geräth und die Substanz verschleudert.

Die Reduction verläuft aber in elegantester Weise ohne Bildung von Nebenproducten, wenn man das Wasser allmählich zusetzt und in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler unter Kühlung von Aussen mit Eis die ätherische Lösung energisch sieden, aber nicht allzu kräftig schäumen lässt. Es ist günstig, die Reaction schnell verlaufen zu lassen, längere Dauer leistet der Anilinbildung Vor-

[1]) Diese Berichte 28, 1326 u. 1983.

[2]) Ueber anderweitige Reductionsversuche in neutraler Lösung mittels activirter Metalle werde ich demnächst a. a. O. berichten.

[3]) Bamberger, Diese Berichte 27, 1347, 1548; 28, 245. Wohl, diese Berichte 27. 1432, 1815, D. R.-P. 84138.

[4]) Die A. I. A.-G. Neuhausen liefert jetzt statt Aluminiumspähne Aluminium-»Gries«, den man sich zweckmässig mittels des Kupferoxydsiebes in verschiedene Körnungen zu verschiedenen Zwecken siebt. Die feinste Körnung ist die beste.

schub, wie höhere Temperatur [1]). Die Temperatur des siedenden Aethers scheint gerade die günstigste zu diesem Zwecke zu sein. 20 bis 50 g Nitrobenzol werden so in ca. 5 bis höchstens 10 Minuten vollständig in Phenylhydroxylamin verwandelt. Im Aether bildet der Aluminiumhydroxydschlamm nicht das Hinderniss für das Absaugen der Lösung wie im Alkohol. Die abgesaugte Lösung ist gleichzeitig durch das überschüssige amalgamirte Aluminium völlig entwässert. Nach dem Abdestilliren des Aethers und der geringen Menge Alkohol bleibt ein kaum gefärbtes Oel, das, besonders beim Reiben mit dem Glasstab, schnell zu einer farblosen Krystallmasse, fast reinem Phenylhydroxylamin, erstarrt und weder nach Nitrobenzol noch nach Anilin riecht.

Die flüchtig getrockneten Krystalle schmelzen ziemlich scharf bei 80°, schon bevor sie aus concentrirter benzolischer Lösung durch Ligroïn ausgefällt sind, vorausgesetzt, dass man reines (und möglichst farbloses) Nitrobenzol verwendet hatte.

Zur Prüfung des allgemeinen Werthes dieses Verfahrens wurden noch zwei Stichproben vorgenommen und zwar an Substanzen, deren Reduction nach dem alten Zinkstaubverfahren im hiesigen Laboratorium trotz mannichfacher Bemühungen nicht gelingen wollte.

Das *o*-Nitroacetophenon reagirt vielleicht ein bischen weniger lebhaft. Doch wird es bei rücksichtsloser Reduction in siedendem Aether auch völlig in einen Hydroxylaminkörper übergeführt. Während der Reaction schlägt sich anfangs ein broncerother Ueberzug auf dem Aluminium nieder, der aber nicht stört und bald verschwindet. Aus dem abgesaugten Aether erhielt ich ein zähes, gelbliches Oel, das schwach den reinen Hydroxylamingeruch und stark reducirende Kraft besitzt. Es ist hier wahrscheinlich sowohl die Nitro- als auch die Ketongruppe reducirt. Das von vornherein völlig trockene Oel spaltet beim Erhitzen gegen 100° sehr lebhaft (auch nach dem Entfernen der Flamme) Wasser ab, ob intramolekular oder intermolekular, soll eine eingehendere Prüfung ergeben.

Auch ein Condensationsproduct des *o*-Nitroacetophenons wurde so mit Erfolg reducirt.

Auf Grund dieses Erfolges tritt man zur Zeit im hiesigen Laboratorium der Frage näher, ob man auf diesem Wege leicht zum Indigo gelangt.

Der beschriebene Vorgang bietet also einen so sicheren bequemen Weg, wohl allgemein zu Hydroxylaminen, dass ich glaube, es wird nun die gelegentliche Verwendung dieses Verfahrens frei stehen.

Karlsruhe, chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

[1]) Daher rührte wohl bei den früheren Versuchen in Alkohol die beträchtliche Verminderung der Ausbeute an Phenylhydroxylamin zu Gunsten des Anilins. Wasser und Alkohol dürfen nur in geringer Menge zugegen sein.

90. Robert Pschorr: Neue Synthese des Phenanthrens und seiner Derivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

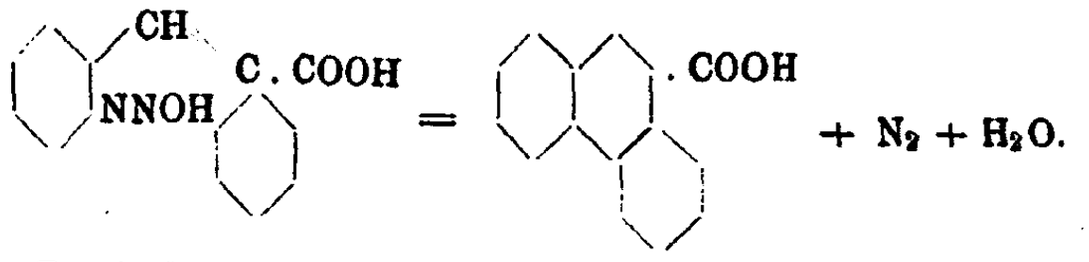
(Eingegangen am 24. Februar.)

Nahezu alle bisher bekannten Synthesen des Phenanthrens beruhen auf pyrogenen Reactionen und keine derselben ist geeignet für die Darstellung von Derivaten des Phenanthrens. Da aber letztere auch aus dem Kohlenwasserstoff nur schwierig zu gewinnen sind, andererseits aber wegen ihrer nahen Beziehungen zu manchen Alkaloïden, wie dem Morphin, höheres Interesse beanspruchen, so schien es mir von Wichtigkeit, eine neue allgemeine Synthese für die Phenanthrengruppe zu finden, die es ermöglichte zum Phenanthren und seinen Derivaten ohne Anwendung zu hoher Temperaturen zu gelangen. Dies erreichte ich auf folgendem Wege:

Analog der schon bekannten Bildung der Phenylzimmtsäure[1]) erhält man durch Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid die *α*-Phenyl-*o*-nitrozimmtsäure.

$$NO_2 . C_6H_4 . CHO + COOH . CH_2 . C_6H_5 = NO_2 . C_6H_4 . CH : \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} . COOH + H_2O.$$

Die Diazoverbindung der hieraus durch Reduction gewonnenen *α*-Phenyl-*o*-Amidozimmtsäure spaltet in schwefelsaurer Lösung beim Schütteln mit Kupferpulver, Stickstoff und Wasser ab unter glatter, nahezu quantitativer Bildung von *β*-Phenanthrencarbonsäure.



Durch Destillation geht die Carbonsäure unter Kohlensäureabspaltung in Phenanthren über.

Obige Reaction der Diazogruppe hat eine entfernte Aehnlichkeit mit der von Möhlau und Berger[2]) ausgearbeiteten »Einführung der Phenylgruppe in cyclische Verbindungen mittels Diazobenzols« und dem kürzlich von Kübling[3]) beschriebenen »Ersatz der Isodiazogruppe durch cyclische Reste«.

---

[1]) Oglialoro J. 1878, 820. [2]) Diese Berichte 26, 1996.
[3]) Diese Berichte 28, 524.

Völlig verschieden ist sie jedoch von der Diphenylbildung, die Gattermann[1]) erreichte durch Einwirkung von Kupferpulver auf Diazobenzol bei Gegenwart von Alkohol. Denn hier treten 2 Moleküle der Diazoverbindung zusammen, wobei der Alkohol als Reductionsmittel dient.

$$C_6H_5N_2OH + HON_2C_6H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5.C_6H_5 + N_2 + H_2O + C_2H_4O.$$

Das neue Verfahren ist offenbar zur Gewinnung einer grösseren Anzahl von Phenanthrenderivaten geeignet, denn an Stelle des Nitrobenzaldehyds und der Phenylessigsäure lassen sich voraussichtlich deren Substitutionsproducte verwenden. Ferner darf man erwarten, in analoger Weise andere Diphenylverbindungen, wie Carbazol, Fluoren, Diphenylenketon u. s. w. zu erhalten.

Mit derartigen Versuchen bin ich zur Zeit beschäftigt.

Experimenteller Theil.

α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäure, $NO_2.C_6H_4.CH=C<^{COOH}_{C_6H_5}$.

Nach einer Reihe von Versuchen ergab sich folgendes Verfahren für die Gewinnung der α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäure als das zweckmässigste:

15 Th. *o*-Nitrobenzaldehyd, 16 Th. bei 130° getrocknetes phenylessigsaures Natrium und 2 Th. geschmolzenes Chlorzink werden mit 180 Th. Essigsäureanhydrid ca. 5 Stunden im Oelbade auf 120° erhitzt. Das Reactionsproduct, das nach dem Erkalten einen röthlichen Krystallbrei bildet, wird mit 180 Th. Wasser versetzt, und durch Kochen das Essigsäureanhydrid zerstört. Beim Erkalten scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes rothes Oel aus, das durch weiteren Zusatz von ca. 750 Th. Wasser vollständig gefällt wird. Das abfiltrirte, etwas teigige Product wird nach dem Trocknen in 120 Th. heissem Toluol gelöst. Es krystallisirt daraus beim Erkalten in fast farblosen Nadeln. Durch nochmaliges Umkrystallisiren in Toluol erhält man die Substanz völlig rein. Sie schmilzt bei 193—195°. Ausbeute 50 pCt. der Theorie.

Ber. für $C_{15}H_{11}NO_4$.

Procente: C 66.9, H 4.1, N 5.2.

Gef. » » 66.9, » 4.2, » 5.4.

Die Säure ist leicht löslich in Ammoniak und sehr verdünnter Natronlauge. Das Natriumsalz wird durch Zusatz von concentrirter Natronlauge in glänzenden Schüppchen gefällt. Leicht löslich ist

---

[1]) Diese Berichte 23, 1226.

die Säure in Alkohol, Aether, schwer löslich in heissem Benzol, Toluol (in letzterem 1 : 14), fast unlöslich in Wasser, kaltem Benzol, Toluol, Ligroïn.

α-Phenyl-*o*-Amidozimmtsäure, $NH_2 . C_6H_4 . CH : C<^{COOH}_{C_6H_5}$.

Für die Reduction der Nitrosäure empfiehlt es sich, die Vorschrift von Gabriel für die Darstellung von *o*-Amidozimmtsäure[1]) in Anwendung zu bringen.

13.5 Th. werden in Ammoniak gelöst und allmählich zu einer kochenden, mit Ammoniak übersättigten Lösung von 90 Th. Eisenvitriol in 900 Th. Wasser zugefügt. Nach ca. ¼ stündigem Digeriren auf dem Wasserbade wird filtrirt und nach dem Erkalten das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt. Es ist von Vortheil, die Amidosäure zur Reinigung in überschüssiger Salzsäure zu lösen, zu filtriren und durch Neutralisiren mit Ammoniak die freie Säure zu gewinnen oder das salzsaure Salz derselben durch concentrirte Salzsäure zu fällen. Die durch Neutralisiren in gelben Flocken erhaltene Säure krystallisirt aus Toluol in schmalen Stäbchen vom Schmp. 185—186°. Die Ausbeute beträgt 77 pCt. der Theorie.

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$.

Procente: C 76.31, H 5.5, N 5.86.

Gef. » » 75.69, » 5.4, » 5.66.

Die Amidosäure ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether (1 : 70) heissem Benzol, Toluol (1 : 40) fast unlöslich in Ligroïn. In Ammoniak und sehr verdünnter Natronlauge ist die Säure leicht löslich. Das Natriumsalz wird durch concentrirte Natronlauge krystallinisch gefällt. Das aus ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gefällte Hydrochlorat schmilzt bei 218° unter Zersetzung. Durch Berührung mit Wasser wird dasselbe zerlegt und geht unter Beibehaltung der Krystallform in die gelbe Amidosäure über. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangefarbenen Blättchen und schmilzt bei 220°.

Gerade so, wie die *o*-Amidozimmtsäure, so ist auch diese phenylirte Verbindung verhältnissmässig beständig. Ganz anders verhält sich die später beschriebene um 2 Wasserstoffe reichere *α*-Phenyl-*o*-Amidodihydrozimmtsäure, welche ausserordentlich leicht durch Wasserabspaltung in *β*-Phenyldihydrocarbostyril übergeht.

Die *α*-Phenyl-*o*-Amidozimmtsäure existirt noch in einer zweiten farblosen Modification.

Löst man die gelb gefärbte Amidosäure in viel Wasser (Löslichkeit 1 : 500) so krystallisiren beim Erkalten farblose glänzende Blättchen aus. Werden die gelben Flocken der Amidosäure längere Zeit

[1]) Diese Berichte 15, 2294.

in Wasser suspendirt und dem Licht ausgesetzt, so werden sie gleichfalls farblos. Die farblose Substanz hat die gleiche Zusammensetzung wie die gefärbte.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$.

Procente: C 75.31, H 5.5, N 5.86.

Gef. » » 75.3, » 5.6, » 6.1.

Sie ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die gefärbte, so beträgt die Löslichkeit in Aether nur 1 : 250.

Andererseits geht die farblose Modification in die gefärbte über durch Erwärmen auf ca. 150° und besitzt daher den gleichen Schmp. 185—186°. Das orangefarbene Platindoppelsalz schmilzt ebenfalls bei 220°, das Hydrochlorat Schmp. 218° dissociirt durch Berührung mit Wasser unter Bildung des gefärbten isomeren Körpers. Der Uebergang von der einen in die andere Modification erfolgt so leicht, dass aus organischen Lösungsmitteln oft beide neben einander auskrystallisiren.

Ob diese Erscheinung der Isomerie auf die chemische Constitution oder auf physikalische Verschiedenheiten zurückzuführen ist, konnte ich bis jetzt nicht entscheiden.

Verwandlung der α-Phenyl-*o*-Amidozimmtsäure in β-Phenanthrencarbonsäure.

Beide Arten der α-Phenyl-*o*-Amidozimmtsäure lassen sich glatt in β-Phenanthrencarbonsäure überführen.

12 Th. feingepulverte Phenylamidozimmtsäure werden in 160 Th. Wasser suspendirt und durch Eintragen von 120 Th. verdünnte Schwefelsäure (spec. Gew. 1.19) und einer Lösung von 4 Th. Natriumnitrit in 20 Th. Wasser diazotirt. Die filtrirte Lösung der Diazoverbindung wird sodann nach Zugabe von 14 Th. scharf abgepresster Kupferpaste [1]) andauernd durchgeschüttelt, bis eine Probe mit alkoholischer Naphtylaminlösung keine Färbung mehr erzeugt (in saurer Lösung roth, in alkalischer violet). Auch äusserlich lässt sich das Ende der Reaction erkennen, indem die Farbe der Flüssigkeit von Blau in Grün übergeht. Die gebildete Phenanthrencarbonsäure wird zugleich mit dem Kupferpulver auf dem Filter gesammelt und durch Lösen in Ammoniak von letzterem getrennt. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure durch Salzsäure als amorpher Niederschlag gefällt und durch Krystallisiren aus Eisessig gereinigt. Dieselbe besitzt den Schmp. 250—252° und ist somit identisch mit der β-Phenanthrencarbonsäure, die Japp [2]) erhielt durch Destillation von β-phenanthrensulfonsaurem Natrium mit gelbem Blutlaugensalz. Ausbeute 93 pCt. der Theorie.

---

[1]) Dargestellt nach Gattermann, diese Berichte 23, 1219.

[2]) Journ. Chem. Soc. 37, 84.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$.

Procente: C 81.08, H 4.5.

Gef. » » 80.71, » 4.5.

Durch Destillation, auch ohne Beimengung von Natronkalk, geht die β-Phenanthrencarbonsäure über in

Phenanthren.

Das Destillat wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zur Trennung unzersetzter Carbonsäure mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung gewinnt man durch Ansäuern 7 Th. der angewandten Carbonsäure zurück.

Das nach Verdampfen des Aethers hinterbleibende Phenanthren wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 99°. Ausbeute 64 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}$.

Procente: C 94.5, H 5.6.

Gef. » » 94.4, » 5.8.

Durch Oxydation mit Chromsäure wurde Phenanthrenchinon vom Schmp. 205° erhalten.

α-Phenyl-o-Amidodihydrozimmtsäure,

$$NH_2 . C_6H_4 . CH_2 . CH{<}\begin{matrix}COOH\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Die α-Phenyl-o-Amidozimmtsäure wird leicht in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam reducirt. In der alkalischen Lösung ist die erhaltene Phenylamidodihydrozimmtsäure beständig. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung verwandelt sie sich aber rasch, namentlich bei höherer Temperatur in das Anhydrid, in das

β-Phenyldihydrocarbostyril, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2 . CH . C_6H_5\\N{=}COH\end{matrix}$.

Am reichlichsten erhält man dasselbe, wenn man die alkalische Lösung der α-Phenyl-o-Amidodihydrozimmtsäure ansäuert und gelinde erwärmt.

Die sich hierbei in farblosen Nädelchen ausscheidende Substanz wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 169°. Ausbeute 84 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber, für $C_{15}H_{13}ON$.

Procente: C 80.7, H 5.8.

Gef, » » 80.7, » 6.1.

Das β-Phenyldihydrocarbostyril ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether.

Verwandlung der α-Phenyl-o-Amidodihydrozimmtsäure in ein Phenanthrenderivat.

Die alkalische Lösung von 2.2 Th. α-Phenyl-o-Amidodihydrozimmtsäure wird nach Zusatz einer Lösung von 0.7 Th. Natriumnitrit

in Wasser unter Kühlen langsam mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die filtrirte Lösung der Diazoverbindung anhaltend mit 4 Th. Kupferpulver durchgeschüttelt, die entstandene Dihydrophenanthrencarbonsäure nach dem Abfiltriren durch Ausziehen mit verdünntem Ammoniak vom Kupferpulver getrennt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wurde eine harzige Säure erhalten, die bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Dieselbe ging bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in Phenanthrenchinon vom Schmp. 205° über.

---

91. F. v. Meyenburg: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethyl- und Diäthyl-*m*-aminophenol [1]).

(Eingegangen am 27. Februar.)

Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die alkylirten 1.3-Aminophenole war die Bildung entweder von Chlorameisenester und Kohlensäureestern zu erwarten oder unter Substitution des leichtbeweglichen Wasserstoffs (4.) von Säurechloriden und hydroxylirten Michler'schen Ketonen:

$$COCl_2 + H.C_6H_3(OH)NR_2 = HCl + COCl.C_6H_3(OH)NR_2$$
$$COCl_2 + 2H.C_6H_3(OH)NR_2 = 2HCl + CO(C_6H_3(OH).NR_2)_2.$$

Die Untersuchung wurde hauptsächlich in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen werde, die Reaction in diesem Sinne zu leiten und von den primär entstehenden Ketonen durch Wasserabspaltung zu basischen Xanthonen zu gelangen:

$$(4)\ CO\begin{matrix}<C_6H_3<^{NR_2(1)}_{OH(3)}\\<C_6H_3<^{OH(3)}_{NR_2(1)}\end{matrix} = H_2O + CO<^{C_6H_3<^{NR_2}_{O}}_{C_6H_3<^{O}_{NR_2}}.$$

deren Studium wegen ihrer Beziehungen zu den basischen Fluoresceïnen — nach Möhlau Fluorimen — von besonderem Interesse schien.

Die Versuche haben bisher den Erwartungen nicht ganz entsprochen. Vielmehr konnten in glatter Reaction nur Tetraalkyldiaminodiphenylkohlensäureester und als Zwischenproducte die Chlorameisenester erhalten werden.

Bei höherer Temperatur tritt die Esterbildung mehr und mehr zurück, und es scheint sicher, dass dann das Chlorkohlenoxyd in der gewünschten Weise in den Benzolkern eingreift; die Umsetzung verläuft aber nicht glatt, und aus den Reactionsproducten konnten weder die gesuchten basischen Dioxyketone, noch Xanthonderivate isolirt

---

[1]) Als Habilitationsschrift gedruckt. Tübingen 1895.

werden. Es bilden sich dabei stets beträchtliche Mengen violetter bis rother Farbstoffe, von denen die ersteren durch Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln in die letzteren überführbar sind. Die rothen Farbstoffe sind von Pyroninen kaum unterscheidbar, doch scheint es aus weiter unten zu erörternden Gründen, dass sie eher der Triphenylmethanreihe angehören.

Die acylirten Aminophenole, $R_2N.C_6H_4O.COX$, setzen sich zwar mit Phosgen um, doch liessen sich die erwarteten Ketone, $CO(C_6H_4NR_2.OCOX)_2$, bisher nicht aus den Reactionsproducten isoliren.

Experimenteller Theil.

Die zur vorliegenden Untersuchung verwendeten Materialien verdanke ich der Gefälligkeit der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Die Reinigung des technischen Dimethyl- und Diäthyl-1.3-aminophenols geschieht am bequemsten durch Destillation im Vacuum [1]). Die beobachteten Siedetemperaturen waren für

Dimethyl-*m*-aminophenol	bei	100 mm	Druck	= 206°	uncorr.
»	»	50 »	»	= 194°	»
»	»	5 »	»	= 153°	»
Diäthyl-*m*-aminophenol	»	25 »	»	= 201°	»
»	»	15 »	»	= 170°	»

Die grosse Krystallisirfähigkeit des Diäthyl-*m*-aminophenols wird schon im Rhodaminpatent der Badischen Anilin- und Sodafabrik hervorgehoben; doch scheint noch keine krystallographische Messung desselben ausgeführt worden zu sein. Besonders gute schwebend gebildete Krystalle konnten aus Schwefelkohlenstoff-Ligroïn erhalten werden.

Hr. Privatdocent Dr. Wülfing in Tübingen hatte die Freundlichkeit, die Krystalle zu messen, und macht darüber folgende Angaben [2]):

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0.9190 : 1 : 1.0060.$

Beobachtete Formen: $c = (001)oP$; $o = (111)P$; $r = (102)\frac{1}{2}P\bar{\infty}$; $s = (021)2P\bar{\infty}$; $n = (210)\infty P\bar{2}$.

Das Chlorkohlenoxyd wurde soweit als möglich in Lösungen von bekanntem Gehalt angewandt, und zwar, da die käufliche 20 procentige Toluollösung ihrer Concentration wegen schon lästig zu handhaben ist, in Normallösung in Benzol (99 g $COCl_2$ im Liter). Dieselbe hält ihren Titer sehr lange constant, wenn das verwendete Phosgen zuvor durch Antimon entchlort und ebenso wie das Benzol sorgfältig getrocknet wird. Man bewahrt sie zweckmässig im Dunkeln auf.

---

[1]) Die von Biehringer (diese Berichte 27, 3299) empfohlene Krystallisation aus Ligroïn ist viel zeitraubender.

[2]) Zeitschrift für Krystallographie 25, 454.

Quantitatives Arbeiten mit unverdünntem Phosgen nach den gebräuchlichen Methoden ist bekanntlich mit manchen Unbequemlichkeiten verknüpft. Ein sehr regelmässiger Gasstrom lässt sich dagegen erzielen, wenn man den Phosgenbehälter mit Eiswasser umgiebt und die Vergasung durch einen geringen aber constanten Unterdruck — ca. 300—500 mm Wassersäule — im Reactionsgefäss bewirkt. Ein besonderer Vortheil dieser Arbeitsmethode besteht noch darin, dass auch bei etwaigen Undichtheiten des Apparates nie Phosgen entweichen kann und man nicht nöthig hat, im Abzug zu arbeiten.

Bei Verwendung eines calibrirten und mit Hahn verschliessbaren Glasrohres als Phosgenbehälter kann man während der ganzen Operation die Menge des vergasten Phosgens controlliren (1 ccm bei 0° = 1.432 g). Sorgt man gleichzeitig für quantitative Wiederverdichtung des nicht in Reaction tretenden Gases, so lässt sich am Schluss durch Zurückwägen oder Messen dieses Antheils der Verbrauch genau bestimmen. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind schon a. a. O ausführlich beschrieben worden [1]).

Tetramethyl-*m*-Diaminodiphenylcarbonat,
$CO(OC_6H_4NCH_3)_2)_2$.

Dimethylaminophenol (HOX) reagirt in Benzollösung lebhaft mit Phosgen. Die Umsetzung erfolgt in 2 Phasen:

I. $COCl_2 + 4HOX = COCl.OX + HOX.HCl + 2HOX$,
II. $COCl.OX + 2HOX = CO(OX)_2 + HOX.HCl$.

Bei Anwendung von 1 Mol. $COCl_2$ auf 4 Mol. HOX wird genau die Hälfte des Phenols in sein Carbonat übergeführt, während sowohl ein Mangel als ein Ueberschuss von Phosgen die Ausbeute beeinträchtigt, indem dann die Reaction theilweise in der ersten Phase stehen bleibt. Das Chlorhydrat des Ausgangsmaterials fällt als eine zähe, langsam krystallisirende Masse aus, der Ester bleibt gelöst.

Da die Ausbeute in neutraler Lösung höchstens 50 pCt. betragen kann, wurde die Umsetzung in alkalischer Lösung versucht. Die zur Darstellung von Diphenylcarbonat dienende Methode — Einleiten von Phosgen in Phenolnatriumlösung [2]) — versagt hier fast vollständig, weil die Reaction bei I. stehen bleibt.

Bei Anwendung von genau einem Molekül Phosgen auf zwei Moleküle Dimethylaminophenolnatrium konnte jedoch vollständige Umsetzung erzielt werden.

Am bequemsten gestaltet sich die Ausführung nach Analogie der Schotten-Baumann'schen Reaction unter Anwendung benzolischer Phosgenlösung.

---

[1]) Meine Habilitationsschrift Tübingen 1895.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 41. D. R.-P. No. 24151.

13.8 g Dimethyl-*m*-aminophenol werden in 200 ccm Halbnormalnatronlauge gelöst und allmählich mit 50 ccm Normalphosgenlösung (1/2 Mol.) versetzt. Der Phosgengeruch verschwindet beim Umschütteln fast momentan. Wenn Alles zugefügt ist, schüttelt man noch etwa 5 Minuten lang zur Vollendung der Reaction sehr kräftig durch. Bei neutraler Lösung sondern sich die Flüssigkeitsschichten leicht wieder. Die anfangs hellbraune, wässrige Lösung ist jetzt vollständig farblos, das gebildete Carbonat ist im Benzol gelöst.

Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibt es krystallinisch zurück. Die Ausbeute ist quantitativ = 15 g.

Wenn man im Besitze einer Phosgenlösung von bekanntem Titer ist, verdient diese Darstellungsweise den Vorzug.

Die nach der einen oder andern Methode erhaltenen Producte sind identisch. Durch mehrfach wiederholte Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle werden daraus lange, farblose, federartig verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 137—138° erhalten.

Die Analyse ergab die für Tetramethyldiaminophenolkohlensäureester erwarteten Werthe.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_3$.

Procente:	C 67.98.		H 6.67.		N 9.35.		
Gef.	»	» 68.37, 68.62, 68.58,	«	6.76, (8.93) 6.71,	«	9.72, 9.41.	

Die Substanz ist bei vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. Bei 15 mm wurde der Siedepunkt uncorr. bei 265° gefunden. Sie löst sich leicht in mässig concentrirten Mineralsäuren, schwer in stark verdünnten, nur unvollständig in der äquivalenten Menge Normalsäure, schwer in verdünnter Essigsäure. Sie ist unlöslich in Alkalien, Ammoniak, Alkalicarbonaten und Wasser.

Sie löst sich in ca. 10 Theilen heissem 95 procentigem Alkohol, wenig in kaltem, ferner sehr leicht in Benzol und seinen Homologen, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, schwerer in kaltem Ligroïn, Aether und Eisessig. Aus Benzol-Ligroïn kann sie in derben Krystallen erhalten werden.

Concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) wirkt schon bei 0° sehr heftig darauf ein unter Bildung eines grünlich-gelben schwer löslichen Nitroproductes, während das Homologe sich in der gleichen Säure bei Zimmertemperatur unverändert auflöst (vergl. unten).

Concentrirte Schwefelsäure und wässrige Kalilauge (1 : 1) verändern die Substanz bei 100° nicht, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und alkoholische Kalilauge verseifen rasch unter Abspaltung von Kohlensäure.

Siedendes alkoholisches Ammoniak wirkt im offenen Gefäss im gleichen Sinne; unter Druck bei 100° entsteht neben dem Aminophenol Harnstoff. Beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 180—200° wird gleichfalls das Phenol regenerirt, daneben entstehen Diphenyl-

harnstoff und kleine Mengen eines intensiv scharlachrothen nicht fluorescirenden Farbstoffs.

Die Substanz verhält sich also — abgesehen von ihren basischen Eigenschaften — in allen Stücken wie kohlensaurer Diphenylester, als dessen Tetramethyldiaminderivat sie aufzufassen ist.

Versuche, sie durch Umlagerung in eine Dimethylaminosalicylsäure oder direct in ein Tetramethyldiaminoxanthon überzuführen, etwa im Sinne der Salicylsäuresynthesen aus Diphenylcarbonat [1]) blieben bisher erfolglos.

Die Salze sind wegen der schwach basischen Eigenschaften des Tetramethyldiamidophenylkohlensäureesters wenig beständig und geben leicht Säure ab.

Chlorhydrat, $C_{17}H_{20} . N_2O_3 . 2HCl$. Farblose, flache Nadeln; Schmp. 205° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: HCl 19.00.
Gef. » » 19.10, 18.80.

Bromhydrat, farblose Nadeln.

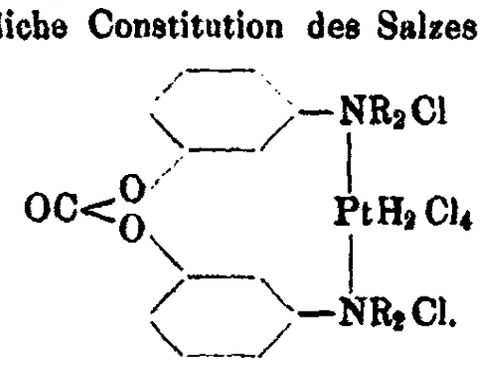
Jodhydrat, gelbe Nadeln.

Pikrat, dunkelgoldgelbe Blättchen, Schmp. 162°.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz, $C_{18}H_{20}N_2O_3 . H_2PtCl_6$. Goldgelbe krystallinische Körner (aus Wasser) oder amorphes Pulver (aus Alkohol). Die Analyse ergab nur einen angenäherten Werth.

Analyse: Ber. Procente: Pt 27.48.
Gef. » » 28.08.

Das Salz ist sehr unbeständig und wird leicht unter Kohlensäureentwicklung zum Platinsalz des Dimethylaminophenols verseift. Schon bald nach der Fällung sieht man von dem Niederschlag aus kleine Gasbläschen aufsteigen. Der Grund für diese leichte Verseifbarkeit des Platinsalzes im Gegensatz zum freien Ester wird klar, wenn man sich die muthmaassliche Constitution des Salzes vergegenwärtigt.



Das Molekül enthält einen zwölfgliedrigen Ring mit offenbar sehr ungünstigen Spannungsverhältnissen. Das Salz fällt aus seiner Lösung sehr langsam und nur in Gegenwart eines beträchtlichen Ueberschusses von Platinchlorwasserstoffsäure quantitativ aus. Seine Bildung erfolgt also wohl ziemlich schwierig; hat sie einmal stattgefunden, so

[1]) Seifert, Journal f. prakt. Ch. [2] 31, 477. Hentschel, D. R.-P. No. 24151.

ist die Platin-Stickstoffbindung sehr beständig, es wird nunmehr das Bestreben vorliegen, durch Sprengung des Ringes an einer anderen Stelle die starke Spannung aufzuheben, was durch verseifende Abspaltung des Kohlensäurerestes geschieht.

Dimethylaminophenylchlorameisensäureester, $(CH_3)_2N.C_6H_4O.COCl$.

Lässt man Dimethylaminophenol in benzolischer Lösung in einen grossen Ueberschuss von Phosgenlösung einfliessen, so wird die Bildung des neutralen Kohlensäureesters vermieden. Es erfolgt auch Ausscheidung von $HO.C_6H_4.NR_2HCl$ und beim Verdunsten der abgehobenen Benzollösung im Vacuum hinterbleibt ein Syrup, welcher nicht krystallisirt werden konnte. Er zersetzte sich schon im Exsiccator langsam unter Gasentwicklung, so dass auf die Analyse verzichtet wurde. Dennoch ist kaum zweifelhaft, dass Dimethylaminophenolchlorameisenester vorlag. Die Substanz war stark chlorhaltig, löste sich in warmem Wasser langsam unter Kohlensäureentwicklung, die wässrige Lösung enthielt dann salzsaures Dimethylaminophenol.

Beim Uebergiessen mit mässig concentrirter Schwefelsäure wird Kohlensäure und Salzsäure entwickelt, während wieder Dimethylaminophenol zurückbleibt. Beim Schütteln mit Dimethylaminophenolnatriumlösung entsteht das neutrale Carbonat. Die homologe Aethylverbindung, welche sich im Uebrigen ganz ähnlich verhält, ist etwas beständiger und konnte daher analysirt werden. (Vergl. unten).

Tetraäthyl-*m*-diaminodiphenylcarbonat, $CO.(O.C_6H_4N(C_2H_5)_2)_2$,

kann nur in alkalischer Lösung gewonnen werden, da Diäthyl-*m*-aminophenol mit Phosgen viel weniger heftig reagirt als das stärker basische niedrige Homologe. Die Umsetzung erfolgt sehr langsam und niemals quantitativ, indem stets ein Theil des primär gebildeten Chlorameisenesters unverändert bleibt. Die Ausbeute betrug im Maximum 60 pCt. an Carbonat. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol wird dasselbe in farblosen bis gelblichen Prismen vom Schmp. 67° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O_3$.

Procente: C 70.76, N 7.88.

Gef. » » 70.96, 69.74, » 7.89, 7.49, 7.83, 7.90.

Da die Substanz selbst mit Bleichromat schwer verbrennbar ist, wurde unter Verzicht auf den hier unwesentlichen Wasserstoff die Kohlenstoffbestimmung nach Messinger ausgeführt.

Die Substanz verhält sich dem niedrigeren Homologen in allen Stücken ähnlich. Sie ist bei vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. Sdp. 292° bei 5 mm. Sie zeigt in hohem Grade die Eigen-

schaft der Ueberschmelzung und bleibt, einmal geschmolzen, selbst in Berührung mit einem Krystall oft Tage lang in der Kälte flüssig.

Durch Säuren wird sie nur schwer verseift. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst oberhalb 170° ein. Bemerkenswerth ist die Beständigkeit gegen Salpetersäure (d 1.5), worin sie bei Zimmertemperatur unverändert löslich ist. Sie löst sich leicht in den organischen Solventien, schwer nur in kaltem Methyl- und Aethylalkohol und Ligroïn.

Der basische Charakter ist noch schwächer als beim Homologen. Die Salze dissociiren daher leicht und sind kaum in normaler Zusammensetzung zu erhalten.

Chlorhydrat, $C_{21}H_{18}N_2O_3 . 2HCl$. Farblose, diamantglänzende Blättchen. Schmp. 205° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: HCl 16.99.
Gef. » » 16.18.

Bromhydrat, weisse Nadeln.

Jodhydrat $C_{21}H_{18}N_2O_3 . 2HJ$. Gelbe Nadeln. Schmp. 201°.

Analyse: Ber. Procente: HJ 41.9.
Gef. » » 40.53, 40.63.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz, $C_{21}H_{18}N_2O_3 . H_2PtCl_6$. Amorph, äusserst unbeständig.

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.46.
Gef. » » 26.08, 25.87.

Diäthylaminophenylchlorameisenester,
$(C_2H_5)_2N . C_6H_4O . COCl$.

Diäthyl-*m*-aminophenol reagirt mit Phosgen in neutraler Lösung weit weniger heftig als das Homologe. Die Umsetzung bleibt in der ersten Phase stehen, es wird nur der Chlorameisenester gebildet, während 50 pCt. des Ausgangsmaterials als Chlorhydrat gefällt werden.

Die Umsetzung wurde in Benzollösung vorgenommen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vacuum hinterblieb ein chlorhaltiger Syrup, der erst nach tagelangem Stehen bei 0° theilweise krystallisirte. Die Ausbeute entsprach genau der Reactionsgleichung,

$$2XOH + COCl_2 = XOCOCl + XOH . HCl,$$

der Chlorgehalt angenähert.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}NO_2Cl$.
Procente: Cl 15.58.
Gef. » » 15.22, 15.16.

Auch die Reactionen der Substanz lassen keinen Zweifel darüber, dass die vermuthete Verbindung vorlag (vergl. oben).

Acetyldimethyl-*m*-aminophenol, $(CH_3)_2NC_6H_4.O.C_2H_3O$, wurde zuerst von Goldberger[1]) durch Einwirkung von Essiganhydrid erhalten. Die Reinigung erfolgt bequemer als dort angegeben durch directe Fractionirung des Reactionsproductes im Vacuum nach Zerstörung des überschüssigen Anhydrids durch Alkohol. Sdp. bei 5 mm = 160°. Durch Umlösen aus Petroläther verliert die Substanz die leidige Eigenschaft des nur destillirten Productes, sich an der Luft roth zu färben. Feine Blättchen, Schmp. 36.5° (v. G. 35.5°).

Acetyldiäthyl-*m*-aminophenol, $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.O.C_2H_3O$.

Farbloses Oel, siedet unter 5 mm Druck bei 160.5°. Erstarrt bei — 20° noch nicht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$.

Procente: N 6.76.

Gef. » » 6.93.

Beide Acetylverbindungen reagiren mit Chlorkohlenoxyd unter Bildung blauer Farbstoffe.

Beide alkylirten *m*-Aminophenole geben nach Schotten-Baumann leicht Benzoylverbindungen, wie bereits von Biehringer[2]) erwähnt. Da beide Körper schon vor dem Erscheinen seiner Arbeit von mir analysirt waren, lasse ich im Einverständniss mit Hrn. Biehringer deren Beschreibung folgen.

Benzoyldimethyl-*m*-aminophenol, $(CH_3)_2NC_6H_4O.C_7H_5O$.

Farblose Tafeln, aus Ligroïn, Schmp. 94°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.

Procente: N 5.83.

Gef. » » 6.19.

Die Substanz ist bei vermindertem Drucke unzersetzt destillirbar. Bei 5 mm siedete sie bei 250° uncorr. Sie besitzt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen und ist daher zum mikrochemischen Nachweis des für sich nicht charakteristisch krystallisirenden Dimethylaminophenols sehr geeignet. Besonders gut ausgebildete Krystalle werden aus Schwefelkohlenstoff-Ligroïn erhalten.

Hr. Dr. Wülfing macht darüber folgende Angaben[3]).

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b\ c = 1.7568 . 1 : 1.4204$

$\beta = 70° 12.0'$.

Beobachtete Formen: $a = (100) \infty P \bar{\infty}$; $b = (010) \infty P \dot{\infty}$; $c = (001)\ o\ P$; $o = (111)\ P$; $d = (012)\ ½ P \dot{\infty}$.

Die Substanz ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich, schwer nur in kaltem Methyl- und Aethylalkohol und Ligroïn-

[1]) Dissertation, Budapest 1892. [2]) Diese Berichte 27, 3299.

[3]) Vergl. auch Ztschr. f. Krystallographie 25, 454.

Sie löst sich ferner leicht in concentrirten und verdünnten Mineralsäuren, aber nur bei einem grossen Säureüberschuss. Beim Erwärmen der schwach sauren wässrigen Lösung scheidet sich die freie Base als Oel ab. Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln oder auch in derben Krystallen und kann aus heissem Benzol unter Druck umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt nicht scharf gegen 180°.

Benzoyldiäthyl-*m*-aminophenol, $(C_2H_5)_2N.C_6H_4O.COC_6H_5$.

Das ölige Rohproduct konnte nur durch vorsichtige fractionirte Fällung seiner sehr verdünnten Lösung in Salzsäure mit Alkali bei 0° in feste Form gebracht werden. Farblose Blättchen, Schmelzpunkt 22.5 — 23°. Aus organischen Solventien konnte die Substanz auch bei 0° nicht krystallisirt werden. Einmal geschmolzen erstarrt sie im Eisschrank erst nach mehreren Tagen strahlig-krystallinisch. Sie destillirt bei vermindertem Druck unzersetzt. Siedepunkt 236° unter 15 mm.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}NO_2$.

Procente: N 5.22.

Gef. » » 5.41.

Einwirkung des Chlorkohlenoxyds bei höherer Temperatur.

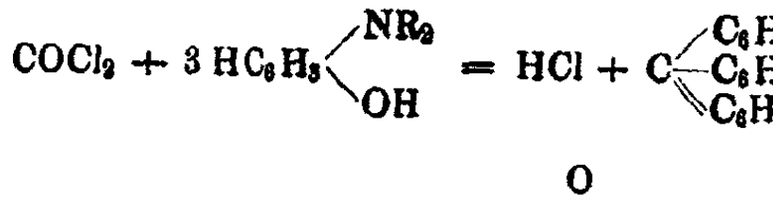
Bei höherer Temperatur findet keine glatte Umsetzung zwischen den alkylirten *m*-Aminophenolen und Phosgen statt. Die Bildung von Carbonat tritt mit steigender Temperatur immer mehr zurück, offenbar weil die Salzsäure wieder verseifend einwirkt. Die Hauptmenge der Phenole bleibt bis zu ca. 160° unverändert, daneben werden reichliche Mengen von violetten und rothen Farbstoffen gebildet, von denen die ersteren bei niedriger, die letzteren bei höherer Temperatur vorwiegen. Ueber 160° tritt tiefer greifende Zersetzung ein.

Die Reactionsproducte können durch fractionirte Fällung mit Soda aus saurer Lösung getrennt werden, dabei fallen zuerst die violetten, dann die rothen Farbstoffe, zuletzt die unveränderten Phenole.

Die rothen Farbstoffe

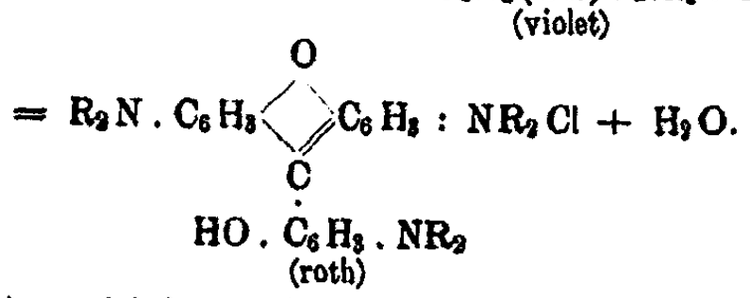
besitzen die Nuance und charakteristische Fluorescenz der Fluorime und zeigen in Lösung alle Reactionen der Pyronine; doch schien die Bildung von solchen durch Condensation der Aminophenole mit Phosgen kaum möglich, wenn die jetzige Auffassung der Constitution jener Körperklasse richtig ist. Dagegen war die Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen leicht verständlich nach Analogie der Synthese von Krystallviolet aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd. Als erstes Reactionsproduct waren Hexaalkyltrioxy-*p*-rosanilin-

chlorhydrate zu erwarten, welche durch Wasserabspaltung leicht in Fluorime übergehen konnten:



$$COCl_2 + 3\,HC_6H_3\begin{matrix}NR_2\\OH\end{matrix} = HCl + C\begin{matrix}C_6H_3(OH)NR_2\\C_6H_3(OH)NR_2\\C_6H_3(OH):NR_2\,.\,Cl\end{matrix}$$

(violet)



$$= R_2N\,.\,C_6H_3\begin{matrix}O\\\diagup\diagdown\\C\end{matrix}C_6H_3 : NR_2Cl + H_2O.$$

$$HO\,.\,C_6H_3\,.\,NR_2$$

(roth)

War diese Annahme richtig, so lag die Vermuthung nahe, dass die bei niedriger Temperatur beobachteten violetten Farbstoffe die Hydrate der pyroninartigen rothen daretellen, welche bei etwas höheren Temperaturen vorwiegend gebildet werden. Die Beobachtung, dass die Violetbasen leicht in die Rothbasen übergehen und dass die letzteren bei längerem Stehen in Berührung mit Natronlauge theilweise in die Violetbasen zurückverwandelt werden, sprach zu Gunsten dieser Auffassung.

Das zuerst untersuchte Roth aus Dimethylaminophenol zeigt alle Reactionen der Formaldehydpyronine, und das Spectrum der neutralen Lösung stimmt genau mit dem einer Pyronin- oder Rhodaminlösung gleicher Concentration überein. Es ist durch einen breiten Absorptionsstreifen charakterisirt, der ziemlich scharf bei D beginnend sich etwa bis F erstreckt und von da nach Violet hin ohne scharfe Begrenzung allmählich verschwindet.

Färbeproben auf ungebeizter Wolle ergaben mit Pyronin übereinstimmende Nüancen. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden trat aber bei der Behandlung der gefärbten Fasern mit starker Natronlauge hervor.

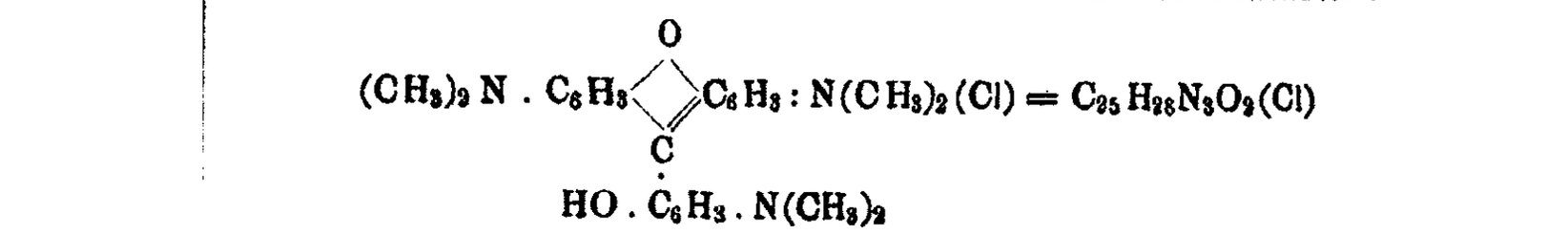
Pyronin wird rasch gebleicht, während die untersuchte Probe sich intensiv violet färbte. Die gleiche Reaction zeigt Rhodamin auf der Faser, sie beruht zweifellos auf einer Salzbildung und deutet somit auch im vorliegenden Falle auf die Gegenwart einer sauren Gruppe, da Carboxyl ausgeschlossen ist, eines Hydroxyls hin. Die Gegenwart von 3 Dimethylamingruppen dürfte die Unbeständigkeit des Salzes in wässriger Lösung bedingen.

Das Roth aus dem schwächer basischen Diäthylaminophenol bildet bei sonst gleichen Eigenschaften thatsächlich ein in wässriger Lösung beständiges violettes Natriumsalz. Versetzt man die saure Lösung des Farbstoffs in der Kälte mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge, so schlägt die rothe Farbe in ein leuchtendes Blauviolet um, die Fluorescenz verschwindet. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung und die Base scheidet sich in rothvioletten Flocken ab.

Eine durch oftmalige fractionirte Fällung gereinigte Probe des Methylroths diente zur Darstellung eines Platinsalzes, dessen Analyse ebenfalls zu Gunsten der angenommenen Formel spricht.

0.2150 g enthielten 0.0347 g Pt = 16.74 pCt.

Bei normaler Zusammensetzung des Salzes = $PtCl_6H_2 + 2$ Base berechnet sich hieraus das Molekulargewicht der Base zu 397.6, während die Base eines Farbstoffs von der vermutheten Constitution:



$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \begin{matrix} O \\ \diagup\!\diagdown \\ C \end{matrix} C_6H_3 : N(CH_3)_2(Cl) = C_{25}H_{28}N_3O_2(Cl)$$

$$HO \cdot C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$$

ein Molekulargewicht von 401.2 haben müsste. Die Differenz von 3.6 = < 1 pCt. liegt bei der geringen Menge von Analysensubstanz innerhalb der Versuchsfehler.

Es darf somit wohl als erwiesen betrachtet werden, dass der rothe pyroninartige Farbstoff, der aus Dimethylmetaaminophenol und Phosgen bei höherer Temperatur entsteht, ein Triphenylmethanderivat ist, und dass ihm obige Constitution zukommt. Er leitet sich vom Methylrosamin durch Eintritt einer Hydroxyl- und einer Dimethylaminogruppe ab. Dass der in gleicher Weise aus Diäthylaminophenol entstandene Farbstoff völlig analoge Constitution hat, scheint bei dem übereinstimmenden Verhalten beider auch ohne Analyse sicher.

Als Derivate der Rosamine könnten die neuen Farbstoffe rationell als Rosaminoline bezeichnet werden, doch scheint mir zur Vermeidung dieses wenig schönen Ausdrucks der Name Phosgenpyronine geeigneter.

Dem rothen Chlorhydrat und dem violetten Natriumsalz sollten auch zwei Formen der Farbbase resp. Farbsäure entsprechen. In der Aethylreihe lassen sich wirklich beide nachweisen. Schüttelt man die violette, schwach alkalische Lösung mit Toluol, so wird sie entfärbt, das Toluol nimmt röthlichgelbe Farbe an. Kocht man dagegen die violette Lösung erst bis zur Entfärbung und Entstehung eines Niederschlages und zieht jetzt mit Toluol aus, so geht die Base mit tief violetter Farbe in Lösung. Sowohl der rothgelben als der violetten Toluollösung kann durch verdünnte Säure der ursprüngliche Farbstoff wieder entzogen werden. Er geht dabei zunächst als farbloses Salz in Lösung; die Rothfärbung erscheint erst allmählich, schneller beim Erwärmen [1]).

---

[1]) Möglicherweise entsprechen die beiden Modificationen aber auch den von Homolka nachgewiesenen 2 Rosanilinbasen. (Nietzki, Farbstoffe 2. Aufl. 110).

entstehen in reichlicher Menge und ohne Beimengung von Roth aus den Acetylverbindungen der alkylirten Aminophenole und Phosgen bei Temperaturen von 50—100°. Da die so erhaltenen Farbstoffe mit den aus nicht acetylirten Phenolen gewonnenen identisch schienen, wurde dieser Weg zur Darstellung eines möglichst reinen Productes gewählt.

Acetyldiäthylaminophenol liefert bei 100° mit Phosgen behandelt eine tiefblaue Schmelze, deren Farbe jedoch schon beim Auflösen in warmem salzsäurehaltigen Alkohol unter massenhaftem Entweichen von Essigester in Violet umschlägt. Die durch fractionirte Fällung isolirte Farbbase stellt ein amorphes, dunkelviolettes, kupferglänzendes Pulver dar, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblichbrauner Farbe löst und beim Verdünnen den für Fluorime charakteristischen Uebergang über Scharlach in Bläulichroth zeigt, wobei auch die ziegelrothe Fluorescenz auftritt. Die neutrale oder essigsaure Lösung ist violet mit brauner Fluorescenz. Es lässt sich auch hier die Existenz von zwei verschiedenen Farbbasen nachweisen. Versetzt man die ziemlich verdünnte, kalte, neutrale Lösung des Farbstoffes vorsichtig mit Ammoniak, so nimmt die Intensität der Färbung zunächst zu, es erfolgt keine Fällung. Schüttelt man jetzt sofort mit Toluol, so geht die Farbbase mit der tiefvioletten Farbe in Lösung. Wird dagegen der warmen Lösung überschüssiges Ammoniak zugefügt, so scheidet sich die Base in violetten Flocken ab, die sich mit hellrother Farbe in Toluol lösen. Das entsprechende Violet der Methylreihe verhält sich genau so.

Es gelang nicht, einen der beiden Farbstoffe in analysirbare Form zu bringen; doch konnten sie sehr leicht durch Erhitzen für sich oder mit Condensationsmitteln unter Wasserabspaltung in rothe fluorescirende Farbstoffe übergeführt werden, welche mit den oben beschriebenen in allen Reactionen identisch waren. Die Auffassung der violetten Farbstoffe als Derivate des Hexalkyltrioxypararosanilins gewinnt dadurch wenigstens einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Das Auftreten primärer blauer Reactionsproducte bei der Einwirkung von Phosgen auf Acetyldialkylaminophenole ist leicht verständlich bei der Annahme, dass der Sauerstoff des Phosgens zunächst mit Kernwasserstoffen der Basen als Wasser austritt, wobei in erster Linie basische Ketonchloride entstehen müssen.

$$2\,{}^{R_2N}_{C_2H_3O_2}\!>\!C_6H_3.H + OCCl_2 = H_2O + \left({}^{R_2N}_{C_2H_3O_2}\!>\!C_6H_3\right)_2CCl_2$$

$$= \begin{matrix} R_2N(C_6H_3.C_2H_3O_2) \\ ClR_2N:(C_6H_3.C_2H_3O_2) \end{matrix} \!>\! CCl.$$

Ein derartiges Chlorid unterscheidet sich von dem Tetramethyldiaminobenzophenonchlorid nur durch das Vorhandensein der beiden indifferenten Oxacetylgruppen, wird also zweifellos auch blau gefärbt sein, wie jenes. Es wird sich ferner in saurer Lösung sehr leicht mit überschüssigem Acetyldialkylaminophenol zu Hexamethyltrioxacetyl-*p*-rosanilin condensiren, dessen Acetylgruppen leicht durch Verseifung abgespalten werden. Bei Verarbeitung grösserer Substanzmengen dürfte es gelingen, das blaue vermuthliche Ketochlorid zu isoliren, um daraus über das Keton die ursprünglich gesuchten basischen Xanthone zu erhalten.

Tübingen, Universitätslaboratorium.

---

92. C. Harries und George Loth: Zur Constitution der 1-Phenylpyrazolone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

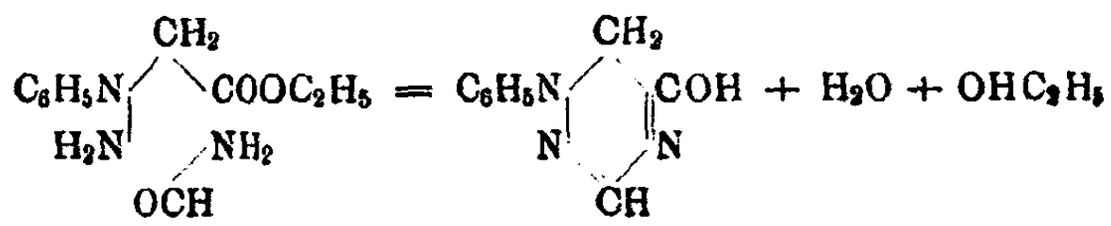
Vor einiger Zeit hat C. Harries[1]) über die Gewinnung des as. Phenylhydrazinoessigesters durch Reduction von Nitrosophenylglycinester berichtet:

$$\begin{matrix} C_6H_5N\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5 \\ \dot{N}O \end{matrix} + 4\,H = \begin{matrix} C_6H_5N\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5 \\ \dot{N}H_2 \end{matrix} + H_2O$$

Der as. Phenylhydrazinoessigester hatte beim Verseifen die as. Phenylhydrazinoessigsäure

$$C_6H_5N\,.\,(NH_2)CH_2COOC_2H_5 + NaOH = C_6H_5N\,.\,(NH_2)CH_2COOH + H_2O + C_2H_5OH$$

und beim Behandeln mit Formaminen Derivate des Triazins ergeben:



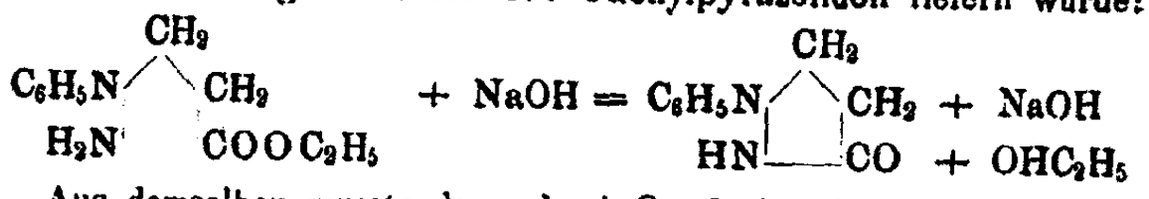
Zu anderen ringförmigen Producten musste der as. β-Phenylhydrazinopropionester führen, welchen man nach derselben Weise aus Nitroso-β-anilidopropionsäureester bekommen sollte:

$$\begin{matrix} C_6H_5N\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5 \\ \dot{N}O \end{matrix} + 4\,H = \begin{matrix} C_6H_5N\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5 \\ \dot{N}H_2 \end{matrix} + H_2O.$$

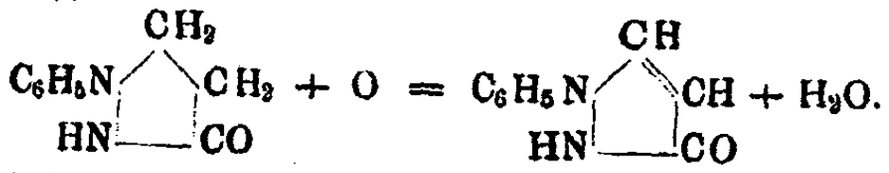
---

[1]) Diese Berichte 28, 1223.

Es war vorauszusehen, dass derselbe mit verseifenden Mitteln nicht in analoger Weise die as. β-Phenylhydrazinopropionsäure, sondern sogleich unter Ringschluss das 1.3-Phenylpyrazolidon liefern würde:



Aus demselben musste dann durch Oxydation das vielumstrittene 1.3-Phenylpyrazolon entstehen:



Hierbei hat sich nun herausgestellt, dass das auf diesem Wege gefundene 1.3-Phenylpyrazolon den Schmelzpunkt 153° besitzt und somit identisch ist mit dem 1-Phenylpyrazolon, welches zuerst E. Fischer und Knoevenagel[1]) durch Oxydation des Phenylpyrazolins erhalten haben, dann nach dem Boehringer'schen Patent[2]) aus Phenylhydrazin und β-Halogenpropionsäureester und nach dem Patent von Pfleger und Kraut[3]) aus β-Chlormilchsäureester und Phenylhydrazin, zuletzt nach v. Rothenburg[4]) aus Acrylsäure und Phenylhydrazin gewonnen wurde.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des für unsere Versuche als Ausgangsmaterial nothwendigen β-Anilidopropionesters bedurften wir grösserer Mengen β-Jodpropionsäureäthylester. Da ein bequemes Verfahren, denselben zu bereiten, bisher nicht bekannt ist, theilen wir darüber Folgendes mit:

100 g β-Jodpropionsäure werden mit der vierfachen Gewichtsmenge 1 proc. absolut alkoholischer Salzsäure 4 Stunden hindurch am Rückflusskühler gelinde gekocht, nach der von Emil Fischer und Speier[5]) für Veresterung von Säuren angewendeten Methode.

Beim Erkalten wird die Flüssigkeit mit 2 L Wasser versetzt, darauf mit festem Natriumcarbonat neutralisirt, 3mal ausgeäthert und der Aether zur Entfernung des Alkohols mit Wasser mehrfach gewaschen. Ausbeute ca. 85 pCt. Zur Reinigung wird der Ester im Vacuum destillirt, wobei er bei 9 mm Druck constant bei 80° als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit übergeht.

β-Anilidopropionsäureäthylester, $C_6H_5NHCH_2.CH_2.COOC_2H_5$.

100 g β-Jodpropionsäureester werden mit 82 g reinen Anilins gemischt und auf dem Wasserbade von 80° C. 10 Minuten

---

[1]) Ann. d. Chem. 239, 194. [2]) D. R.-P. 53834. [3]) D. R.-P. 71253.
[4]) Diese Berichte 26, 2974. [5]) Diese Berichte 28, 1150.

lang am Rückflusskühler digerirt. Das Gemenge erstarrt zu einem festen Krystallbrei. Beim Durchschütteln des Reactionsgemisches mit Wasser hinterbleibt der β-Anilidopropionester als schwere braunrothe Flüssigkeit, welche mit Kaliumcarbonat getrocknet, im Vacuum bei 18 mm bei 175° zu einem hellgelben Oele siedet. Ausbeute quantitativ.

Analyse des bei 18 mm Druck bei 175° sied. Oeles. Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$.

Procente: C 68.39, H 7·77, N 7.25.

Gef. » » 68.30, » 8.15, » 7.43.

Die Darstellung einer krystallisirten β-Anilidopropionsäure aus dem Ester gelang nicht.

Nitroso-β-anilidopropionester, $\begin{matrix} C_6H_5N\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5 \\ \dot{N}O. \end{matrix}$

85 g des rohen β-Anilidopropionesters werden in 300 g verdünnter Salzsäure gelöst und 30.4 g Natriumnitrit unter Kühlung eingetragen, worauf man sofort die Flüssigkeit ausäthert. Ausbeute circa 75 pCt. Der Körper liefert die Liebermann'sche Reaction sehr deutlich.

Analyse des im Vacuum getrockneten Oeles. Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 59.45, H 6.30, N 12.61.

Gef. » » 59.26, » 6.32, » 12.63.

Reduction des Nitroso-β-anilidopropionesters. Zur Reduction der Nitrosoverbindung haben wir sowohl die bisherige Fischer'sche Methode [1]) als auch das bequeme, von H. Wislicenus und Kaufmann [2]) empfohlene Verfahren mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung verwendet. Hierbei haben wir gefunden, dass nach letzterer Darstellungsweise die Ausbeute an rohem Hydrazinoester nicht unwesentlich geringer ist.

75 g des Nitrosokörpers werden in 200 ccm Aether gelöst und nach und nach 230 g Aluminiumamalgam unter guter Kühlung hinzugefügt. Das Ende der Reduction erkennt man daran, dass eine abfiltrirte Probe der Lösung nach dem Verdunsten des Aethers von verdünnter Schwefelsäure klar aufgenommen wird. Ausbeute 60 g nach dem ersten, 55 g Rohöl nach dem zweiten Verfahren. Bei der Reduction nach beiden Methoden erhält man den bisherigen Erfahrungen entsprechend, stets ein Gemenge von dem Hydrazinoester und regenerirtem Anilidoester.

Zur Isolirung des Hydrazins aus dieser Mischung liessen sich zwei Salze darstellen und zwar das Pikrat und das saure Oxalat.

Pikrinsaures Salz,

$[C_6H_5N\,.\,(NH_2)CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5]C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Das Rohöl wird in einem Volumen absoluten Alkohols gelöst und etwas mehr als die nothwendige Menge kalter alkoholischer Pikrinsäure zugegeben. Durch Zusatz von wenig Wasser fällt das Salz

[1]) Ann. d. Chem. 190, 162. [2]) Diese Berichte 28, 1325.

schön krystallinisch aus. Ausbeute 53 pCt. vom angewendeten Rohöl. Bei Zugabe von zu viel Wasser werden harzartige Producte mit ausgeschieden. 1 g des Salzes werden von 2—3 ccm siedendem absolutem Alkohol aufgenommen und krystallisiren daraus in feinen, büschelförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_{17}H_{19}N_5O_9$.

Procente: C 46.68, H 4.34, N 16.01.

Gef. » » 46.52, » 4.74, » 16.02.

Zur Isolirung des freien Hydrazinesters eignete sich indessen besser das

oxalsaure Salz $C_6H_5N.(NH_2)CH_2.CH_2.COOC_2H_5, C_2O_4H_2$.

Ein Theil des Rohöls wurden in einem Volumen absoluten Alkohols gelöst und etwas mehr als die nothwendige Menge wasserfreier Oxalsäure, in möglichst wenig absolutem Alkohol, zugegeben. Durch absoluten Aether wird hieraus das Oxalat in analysenreinem Zustande abgeschieden. Schmp. 107°. Ausbeute 35 pCt. vom angewendeten Rohöl. Das Salz ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich und besitzt auf Lackmus saure Reaction.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O_8$.

Procente: C 52.35, H 6.04, N 9.39.

Gef. » » 52.44, 52.62, » 6.23, 6.40, » 9.45.

as. β-Phenylhydrazinopropionester,

$C_6H_5N.(NH_2)CH_2.CH_2.COOC_2H_5$.

Wie C. Harries [1]) angiebt, war es nicht gelungen, aus dem salzsauren Salz des as. Phenylhydrazinoessigesters mittels Natriumcarbonat den freien Ester im analysenreinen Zustande zu erhalten. Infolge dessen wurde diesmal der Hydrazinoester aus der wässrigen Lösung seines Oxalates mittels Titration durch Normal-Kalilauge in der Kälte sehr vorsichtig in Freiheit gesetzt. Dabei trübt sich die Flüssigkeit, es scheidet sich ein Oel ab, welches sich mit Aether ausschütteln lässt. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende schwach gelb gefärbte Liquidum ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser leicht löslich, wird von verdünnten Alkalien und Mineralsäuren leicht aufgenommen und siedet bei 9 mm Druck bei 174—175° unzersetzt.

Analyse des bei 9 mm Druck bei 174—175° siedenden Oeles. Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 63.46, H 7.69, N 13.46.

Gef. » » 63.27, » 7.80, » 13.60.

Jedenfalls wird nach dieser Methode auch der as. Phenylhydrazinoessigester aus einem seiner Salze in analysenreinem Zustande zu erhalten sein.

[1]) loc. cit.

Derivate des as. β-Phenylhydrazinopropionesters.

Semicarbazid, $C_6H_5N.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$
$NH.CO.NH_2$.

Molekulare Mengen des Oxalates und Kaliumcyanat, in wenig Wasser gelöst, werden vermischt und ca. 10 Minuten auf 50° erwärmt, worauf sich das Semicarbazid abscheidet. Es krystallisirt aus heissem Wasser in würfelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 163—164° und ist unlöslich in Alkalien und Mineralsäuren. Die Ausbeute ist quantitativ.

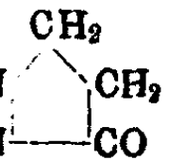
Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_{12}H_{17}N_3O_3$.
Procente: C 57.37, H 6.77, N 16.86.
Gef. » » 57.13, » 6.80, » 16.86.

Phenylthiosemicarbazid, $C_6H_5N.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$
$NH.CS.NHC_6H_5$.

Eine Mischung molekularer Mengen von Phenylsenföl und Hydrazinoester wird nach eintägigem Stehen mit wenig Alkohol angerieben, der abgeschiedene Krystallbrei in Benzol aufgenommen und mit Ligroïn gefällt. Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroïn und Alkohol. Schmp. 71—74°. Ausbeute quantitativ.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{18}H_{21}N_3SO_2$.
Procente: N 12.24, S 9.32.
Gef. » » 12.37, » 9.35.

Der Hydrazinoester vereinigt sich mit Benzaldehyd unter starker Erwärmung und Ausscheidung von Wasser, ein krystallisirtes Derivat konnte aber nicht isolirt werden.

1-Phenyl-3-Pyrazolidon, C_6H_5N  **CH_2 CH_2 HN CO**

Zur Darstellung dieses Körpers ist es nicht nötig, erst den Hydrazinoester mittels Oxalates zu reinigen, man kann vielmehr direct das bei der Reduction erhaltene Rohproduct verwenden.

15 g des rohen Esters werden in dreissig ccm absoluten Alkohol aufgenommen, dazu die berechnete Menge (1.6 g) metallisches Natrium, welches in 180 cm gew. Alkohol gelöst wurde, gegeben und diese Mischung einige Minuten auf dem siedenden Wasserbad digerirt. Durch Zusatz von Aether fällt ein Natriumsalz in Nadeln aus, welches nach kurzer Zeit infolge geringer Oxydation eine prachtvolle dunkelviolette Färbung annimmt, die beim Trocknen wieder verschwindet. Das Natriumsalz liess sich nicht zur Analyse bringen. Es mag hier bemerkt werden, dass das Verfahren der Verseifung durchaus nicht glatt ist, denn in der ätherisch alkoholischen Mutterlauge finden sich ausser öligen Producten nicht unbeträchtliche Mengen des nachher beschriebenen 1.3-Phenylpyrazolons, woraus hervorgeht,

dass gleichzeitig eine Oxydation stattfindet. Zur Darstellung des Pyrazolidons wird das getrocknete Natriumsalz in möglichst wenig Wasser, ½ Volumen, aufgenommen und mit 50proc. Essigsäure genau neutralisirt, wodurch dasselbe krystallinisch abgeschieden wird. Ausbeute 31 pCt. vom angewendeten Rohester. Der Körper lässt sich am besten aus Benzol umkrystallisiren, 1 g desselben lösen sich in 10 ccm siedendem Wasser, 10 ccm heissem Alkohols und 37.5 ccm siedenden Benzols, von Aether und Ligroïn wird er nicht, von verdünnten Säuren und Alkalien leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt genau innerhalb der von Rothenburg-Lederer angegebenen Grade, 119—121°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_{10}N_2O$.

Procente: C 66.66, H 6.17, N 17.28.
Gef. » » 66.50, » 6.48, » 17.31.

Chlorhydrat des 1-Phenyl-3-pyrazolidon, $C_9H_{10}ON_2$, HCl. Eine Lösung des Pyrazolidons in absolutem Alkohol und Aether wird mit Salzsäuregas gesättigt, hierbei scheidet sich das Chlorhydrat in perlmutterartig glänzenden Blättchen aus. Schmp. 163°, Ausbeute quantitativ. Das Chlorhydrat verliert sämmtliche Salzsäure beim längeren Trocknen auf 100°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_{11}N_2OCl$.

Procente: C 54.40, H 5.54, N 14.10.
Gef. » » 54.43, » 5.92, » 13.90.

Verhalten des 1.3-Phenylpyrazolidons gegen salpetrige Säure. Nach der Angabe v. Rothenburg [1]) entsteht aus dem Phenylpyrazolidon, Schmp. 119—121°, durch Einwirkung von überschüssigem Natriumnitrit, nach der Neutralisation durch Ammoniak mit Silbernitrat ein 1-Phenylpyrazolonisonitrososilbersalz.

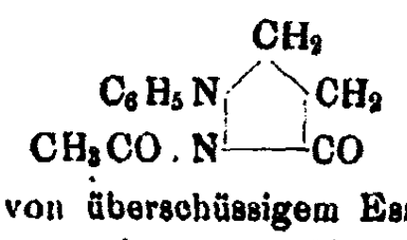
Stolz [2]) erklärt diesen Befund damit, dass bei der Einwirkung von Acrylsäure auf Phenylhydrazin beide Pyrazolidone, Schmp. 78° und 119—121° entständen, und v. Rothenburg hätte auf ein Gemisch dieser beiden Körper salpetrige Säure einwirken lassen. Das Isonitrososilbersalz stamme dann vom Pyrazolidon, Schmp. 78°, da dasjenige vom Schmp. 119—121° kein solches Derivat liefere.

Wir versuchten nun unser reines 1.3-Phenylpyrazolidon, Schmp. 119°, nach v. Rothenburg's Vorschrift in das Isonitrososilbersalz umzuwandeln. Hierbei erhielten wir auch ein gelbes Product, welches ganz die beschriebenen Eigenschaften zeigte, dessen Analysen aber bei jeder neuen Darstellung des Körpers von einander abweichende Resultate ergaben. v. Rothenburg hat nur eine Silberbestimmung ausgeführt. Wir stellten alsbald fest, dass das vermeintliche Isonitrososilbersalz weiter nichts als ein Gemisch von Silbersalzen des 1.3-Phenylpyrazolons und des Nitro-1.3-phenylpyrazolons mit geringen anderen Verunreinigungen ist. Die salpetrige Säure oxydirt zum

[1]) loc. cit. [2]) Diese Berichte 27, 407.

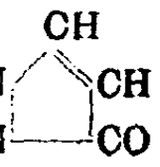
1.3-Phenylpyrazolon, während das Nitrophenylpyrazolon von der Einwirkung kleiner Mengen Salpetersäure herstammt, deren Entstehung bei dieser Reaction leicht zu erklären ist.

Durch verdünnte Salpetersäure wird nämlich das 1.3-Phenylpyrazolidon leicht beim Erwärmen unter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs in das später beschriebene Nitro-1.3-Phenylpyrazolon übergeführt. Ausbeute circa 61 pCt.

Acetyl-1.3-Phenylpyrazolidon, 

Bildet sich beim kurzen Erwärmen von überschüssigem Essigsäureanhydrid mit dem Pyrazolidon. Man verdunstet nachher das Essigsäureanhydrid und verreibt den zurückbleibenden Syrup mit wenig absolutem Aether und Alkohol. Der Körper krystallisirt aus heissem Ligroïn in farblosen Prismen vom Schmp. 66—67°. Ausbeute 60 pCt. Er wird von verdünnten Säuren und Alkalien aufgenommen.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_2$.
Procente: C 64.70, H 5.88, N 13.72.
Gef. » » 64.50, » 5.99, » 13.63.

1.3-Phenylpyrazolon, C_6H_5N 

Dasselbe wird auf bekannte Weise aus dem Phenylpyrazolidon durch Oxydation mittels Eisenchlorid erhalten und besitzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol den Schmelzpunkt 153°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_8N_2O$.
Procente: C 67.50, H 5.00, N 17.50.
Gef. » » 67.49, » 5.40, » 17.61.

Chlorhydrat des 1.3-Phenylpyrazolons, $C_9H_8N_2O$, HCl. Man gewinnt dasselbe, indem die Substanz in einem Volum absol. Alkohol und der 5 fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure gelöst wird. Bei Kühlung krystallisirt das Salz in feinen Nädelchen heraus, welches durch Wasser sofort wieder in die Componenten zerlegt wird. Schmp. 111°. Der Körper verliert beim Trocknen auf 100° sämmtliche Salzsäure.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_9N_2ClO$.
Procente: N 14.24, Cl 18.06.
Gef. » » 14.06, » 17.26.

Verhalten des 1.3-Phenylpyrazolons gegen Diazobenzol. Ausser dem Isonitrosophenylpyrazolon, dessen Nichtexistenz wir bewiesen haben, hat von Rothenburg noch ein 1-Phenylpyrazolon-

4-azobenzol aus dem Phenylpyrazolon Schmp. 153° dargestellt, dessen Vorhandensein Stolz[1]) bestreitet.

Zur Regelung dieser Frage studirten wir sehr sorgfältig nach der Vorschrift von Rothenburg's[2]) die Einwirkung von Diazobenzol auf 1.3-Phenylpyrazolon. In Uebereinstimmung mit Stolz haben wir aber kein Phenylpyrazolonazobenzol erhalten können. Es entstand wohl ein gelbgefärbtes Product, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den angegebenen Schmelzpunkt von 149—150° besass, bei weiterer Untersuchung sich aber nur als unverändertes Ausgangsmaterial zeigte. Eine Stickstoffbestimmung ergab 17.34 pCt. N für 17.50 pCt N im Phenylpyrazolon, während v. Rothenburg 21.5 pCt. gefunden hat.

Nitro-1.3-phenylpyrazolon, C_6H_5N (CH, $C.NO_2$ (?), HN, CO)

Entsteht beim Lösen des Pyrazolons in verdünnter Salpetersäure schon bei Zimmertemperatur, indem sofort die ganze Masse erstarrt. Das Nitroproduct krystallisirt aus 25 pCt. Alkohol in schönen langen fadenartigen Nadeln von röthlich-gelber Farbe und dem Schmp. 190—192°. Ausbeute quantitativ.

Der Körper besitzt die Eigenschaften einer Säure und liefert mit Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz: Ber. für $C_9H_7N_3O_3$.
Procente: C 52.68, H 3.41, N 20.48.
Gef. » » 53.48, » 3.83, » 20.14.

Acetyl-1.3-phenylpyrazolon, C_6H_5N (CH, $CH_3CO.N$, CO, CH)

Wird nach demselben Verfahren wie das Acetylpyrazolidon erhalten.

Die Substanz krystallisirt aus Ligroïn, 1 g löslich in 120 ccm bei Siedehitze, in fächerartigen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 62—63°. Sie wird nicht von verdünnten Säuren und Alkalien aufgenommen. Ausbeute 65 pCt.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$.
Procente: C 65.35, H 4.95, N 13.86.
Gef. » » 62.52, » 5.11, » 13.86.

[1]) Diese Berichte 27, 407. [2]) Diese Berichte 26, 2975.

93. C. Harries: Ueber die Oxime der cyclischen Acetonbasen und das *p*-Aminotrimethylpiperidin.

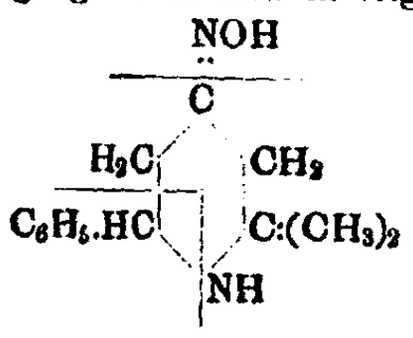
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Amine des Piperidins sind bisher sehr wenig untersucht worden. W. Marckwald[1]) hat bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Amidopyridine das γ-Amido-aa^1-lutidin mittels Natrium und Alkohol in das γ-Amino-aa_1-lupetidin übergeführt, ausser einigen Salzen aber keine charakteristischen Eigenschaften der Base mitgetheilt. Er erwähnt noch in seiner Abhandlung eine Dissertation des Hrn. A. M. Levy aus Erlangen, in welcher ein α-Aminopiperidin beschrieben ist, dieselbe ist mir aber nicht zugänglich gewesen.

Für die Darstellung von Paraminopiperidinen schienen die Oxime der cyclischen Acetonbasen als Ausgangsmaterial geeignet, welche bisher noch unbekannt waren. Dieselben bilden sich beim Zusammenbringen von Hydroxylamin mit der betreffenden Acetonbase ausserordentlich leicht und quantitativ und lassen sich auch reduciren. Diese leichte Bildungsweise der Oxime der cyclischen Acetonbasen stützt die von Hrn. R. Willstätter in dem letzten Heft der Berichte[2]) über die Constitution des Tropinons und seines Oxims ausgesprochene Anschauung.

Bei den Versuchen, die Oximgruppe zur Aminogruppe zu reduciren, stellten sich zunächst Schwierigkeiten ein; so erleidet z. B. das Benzaldiacetonaminoxim bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig eine Aufspaltung des Ringes; es treten als Producte Benzylacetat, Ammoniak und eine diacetonaminähnliche Base auf. Benzaldehyd geht bekanntlich nach den Untersuchungen von Tiemann[3]) durch Zinkstaub und Eisessig in Benzylacetat über. Die Reduction tritt also hier auch bei der Benzalgruppe in Thätigkeit. Der Vorgang würde sich in folgender Weise erklären:



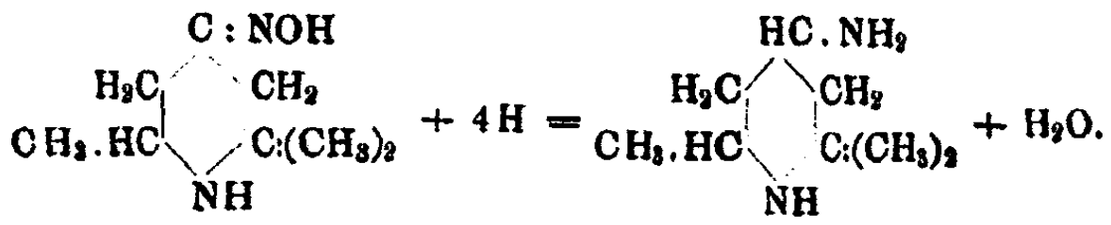
$$+ H + C_2H_4O_2 = C_6H_5CH_2OOC_2H_3$$

$$+ NH_3 + CH_3CHOH.CH_2.\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle \cdot}{C}}:(CH_3)_2\ (?)$$

Schliesslich fand sich das geeignete Mittel in starker alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub bei Gegenwart von etwas Wasser, wobei

[1]) Diese Berichte 27, 1317. [2]) Diese Berichte 29, 393.
[3]) Diese Berichte 19, 355.

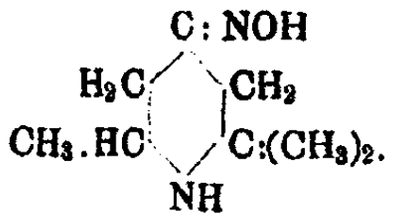
durch Kühlung eine abspaltende oder umlagernde Wirkung der Salzsäure auf die Oximgruppe verhindert werden kann. Es wurde bisher nur die Reduction des Vinyldiacetonaminoxims zum *p*-Aminotrimethylpiperidin genauer verfolgt.



Als ich die primäre Amingruppe vermittelst der üblichen Reagenzien zu charakterisiren versuchte, bemerkte ich hierbei ein sonderbares Verhalten derselben. So konnte ich bei der Hofmann'schen Chloroformprobe keine isonitrilartige Base auffinden und die sogenannte Senfölprobe verlief auch in anderer Weise. Es liegt die Vermuthung nahe, dass bei der Einwirkung dieser Reagenzien die Iminogruppe in Mitleidenschaft gezogen wird und auf diese Weise intramolekulare Ringschliessungen stattfinden.

Mit der Untersuchung dieser Frage bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Experimenteller Theil.

Vinyldiacetonaminoxim, $C_8H_{16}N_2O$ = 

Das Vinyldiacetonamin stellte ich mir nach der von E. Fischer [1]) empfohlenen Methode dar und fand, dass man die Ausbeute an der Base nicht unwesentlich verbessern kann, wenn man das Reactionsgemisch von Diacetonaminoxalat und Paraldehyd in 7 Theilen absolutem Alkohol statt 50—60 Stunden ca. 120 Stunden in starkem Sieden erhält. Man gewinnt dann aus 300 g Diacetonaminoxalat ca. 64 g des reinen freien Vinyldiacetonamins.

65 g Vinyldiacetonamin werden mit einer Lösung von 35 g salzsaurem Hydroxylamin in 100 ccm Wasser gemischt, wobei starke Erwärmung eintritt. Das Oxim wird durch Zusatz der berechneten Menge titrirten Kaliumhydrates (28.2 g) in 50 ccm Wasser in Freiheit gesetzt, worauf die Masse momentan zu einem weissen Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird stark auf der Saugpumpe abgepresst und in abs. Alkohol, in welchem 1 g in 2.6 ccm bei Siedetemperatur löslich ist, aufgenommen. Das Oxim krystallisirt daraus beim Erkalten in über centimetergrossen, regelmässigen, vierseitigen Tafeln,

[1]) Diese Berichte 16, 2237; 17, 1797.

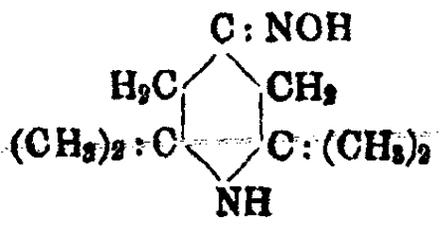
die stets milchige Färbung besitzen, vom Schmp. 150—151°. Es ist auch in Wasser löslich, 1 g wird von 5 Theilen siedendem Wasser aufgenommen. Salzsäure und Schwefelsäure liefern schön krystallisirende Salze, aus denen starke Alkalien das Oxim in öliger Form in Freiheit setzen, während verdünnte dasselbe wieder lösen. Beim Kochen mit Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten. Ausbeute 68.7 g.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz. Ber. für $C_8H_{16}N_2O$.

Procente: C 61.54, H 10.26, N 17.94.

Gef. » » 61.68, » 10.23, » 18.25.

Triacetonaminoxim, $C_9H_{18}N_2O$ =



Das für meine Versuche nöthige Triacetonamin erhielt ich durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Merling, welchem ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür ausspreche.

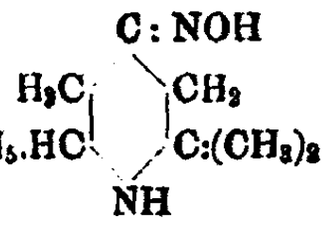
Die Darstellung des Oxims ist genau dieselbe wie diejenige des Vinyldiacetonaminoxims. Das Triacetonaminoxim krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzend weissen, sechseckigen Prismen vom Schmp. 152—153°. 1 g der Substanz löst sich in 2.5—3 ccm siedendem Alkohols. Ausbeute aus 12 g Triacetonaminhydrat 10 g des reinen Oxims. Die Eigenschaften desselben gleichen denen des Vinyldiacetonaminoxims.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_{18}N_2O$.

Procente: C 63.53, H 10.59, N 16.47.

Gef. » » 63.20, » 10.77, » 16.62.

Benzaldiacetonaminoxim, $C_{13}H_{18}N_2O$ =



Das Benzaldiacetonamin stellte ich nach der Vorschrift von Heinz [1]) dar. 10 g der Base werden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm Wasser vermischt, das Oxim lässt sich durch die berechnete Menge titrirten Kaliumhydrats in Freiheit setzen. 1 g der Substanz wird von 3 ccm siedendem Alkohol aufgenommen und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden weissen vierseitigen Tafeln vom Schmp. 140—141°. Zum Unterschied von den beiden vorher beschriebenen Oximen ist es wenig löslich in Aether und kochendem Wasser, die übrigen Eigenschaften sind diesen aber durchaus ähnlich. Ausbeute quantitativ.

[1]) Ann. d. Chem. 193, 62.

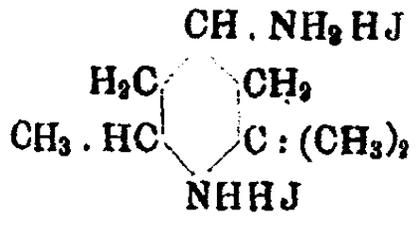
Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_{13}H_{19}N_2O$.
Procente: C 71.57, H 8.26, N 12.84.
Gef. » » 71.20, » 8.46, » 13.10.

Reduction des Vinyldiacetonaminoxims.

38 g Vinyldiacetonaminoxim werden in 150 ccm Alkohol gelöst, dazu 50 ccm Wasser, 200 g Zinkstaub und 500 ccm kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure, letztere in kleinen Portionen, gegeben. Während der Reduction wird die Mischung auf ca. + 10° durch gute Kühlung gehalten. Ist alles eingetragen, so lässt man das Ganze ca. 3 Stunden stehen, wobei man Sorge trägt, die Reduction durch häufiges Umschütteln zu befördern. Zum Schluss wird auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Das farblose Filtrat wird mit Natronlauge übersättigt, das basische Reductionsproduct mit Wasserdampf abgetrieben und darauf das alkoholisch-wässrige Destillat mit conc. Salzsäure eingedampft. Als Rückstand bleibt ein öliges Chlorhydrat, welches nicht unbeträchtliche Mengen Salmiaks enthält. Zur Trennung von letzterem hat es sich zweckmässig erwiesen, die Base aus dem Gemenge der salzsauren Salze in Freiheit zu setzen, Ausbeute 33 g Rohöl, und im Vacuum, nach dem Trocknen mit festem Kalihydrat, zu destilliren. Es ergaben sich zwei Fractionen, bei 10 mm Druck von 50—100° und von 100—160° siedend.

Erstere Fraction bildet die Hauptmenge, ist wasserklar und beträgt ca. 25 g, letztere ist gelblich gefärbt, erstarrt theilweise krystallinisch [1]) und beträgt ca. 6 g. Ich habe mich bisher nur mit der Untersuchung der von 50—100° siedenden Fraction nach folgender Methode beschäftigt.

Jodhydrat des *p*-Aminotrimethylpiperidin,



25 g des destillirten Rohproducts werden mit 75 g rauchender Jodwasserstoffsäure unter sorgfältiger Kühlung verrührt, wobei allmählich die ganze Masse erstarrt. Nach dem Abpressen des Salzes von der Mutterlauge auf der Saugpumpe und Trocknen auf Thontellern, Ausbeute 59.5 g oder 61 pCt. vom angew. Oxim, wird dasselbe durch Lösen in wenig warmem absoluten Alkohol und Fällen mit Aether umkrystallisirt, wobei es in schönen grossen, büschelförmig angeordneten weissen Prismen ausfällt. Zur Analyse wurde dies mehrfach wiederholt. 1 g des Salzes wird von 4 ccm siedendem

[1]) Der Schmelzpunkt des krystallinischen Products liegt bei 153—155°.

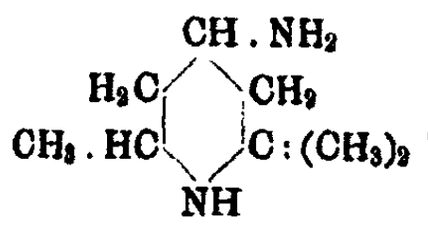
Alkohol aufgenommen, in Wasser ist es ziemlich leicht löslich, die wässrige Lösung reagirt neutral, der Schmelzpunkt liegt sehr hoch.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz. Ber. für $C_8H_{20}N_2J_2$.

Procente: J 63.82, C 24.12, H 5.03, N 7.03.

Gef. » » 63.72, » 23.96, » 5.01, » 7.44.

p-Aminotrimethylpiperidin,



Aus dem Jodhydrat wird die Base durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, sie siedet bei gewöhnlichem Druck unter starker Zersetzung von 100—180°, bei 7.5 mm Druck über wasserfreiem Bariumoxyd dagegen genau bei 60° zu einer wasserhellen, schwach piperidinartig riechenden Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Das wasserfreie Aminopiperidin erstarrt im Kältegemisch zu einem Krystallkuchen von grossen schönen schiefen Würfeln, welche den Schmelzpunkt von +25—26° besitzen. Die Base zieht aus der Luft ausserordentlich schnell Kohlensäure an und bildet ein festes carbaminsaures Salz. Aus diesem Grunde, wie wegen der grossen Zersetzlichkeit der Substanz musste ich auf die Analyse verzichten. Mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältniss mischbar, liefert sie mit Mineralsäuren ausser dem Jodhydrat nur sehr leicht lösliche, aber schön krystallisirende Salze.

Dagegen ist das Golddoppelsalz sehr charakteristisch, es besitzt die Zusammensetzung

$$H|Cl \,.\, NH\,C_8H_{15} \,.\, NH_2\,H\,Cl\,Au\,Cl_3$$

und bildet sich beim Fällen einer Lösung des Aminopiperidins in Salzsäure durch Goldchlorid. Es krystallisirt in rothen, schiefen, sechseckigen Tafeln und ist schwer löslich in Wasser.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes. Ber. für $C_8H_{20}Cl_5Au$.

Procente: Au 37.93, N 5.40.

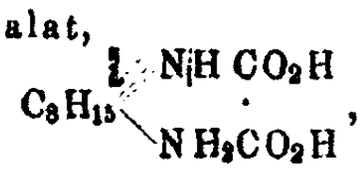
Gef. » » 38.16, » 5.53.

Das Platinat ist leicht löslich und krystallisirt langsam in grossen rothen Prismen.

Das Pikrat wird erhalten beim Fällen einer Lösung des Piperidins in absolutem Aether mit ätherischer Pikrinsäure und krystallisirt in schiefen Prismen.

Das Aminopiperidin liefert mit Oxalsäure zwei verschiedene Salze ein saures und ein neutrales, je nachdem man eine geringe Menge oder einen Ueberschuss von Oxalsäure als Fällungsmittel anwendet.

Das neutrale Oxalat,



wird erhalten, wenn man eine Lösung des Piperidins in Aether mit der berechneten Menge wasserfreier Oxalsäure in absolutem Alkohol versetzt.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes: Ber. für $C_{10}H_{20}N_2O_4$.
Procente: C 51.73, H 8.62.
Gef. » » 51.98, » 8.50.

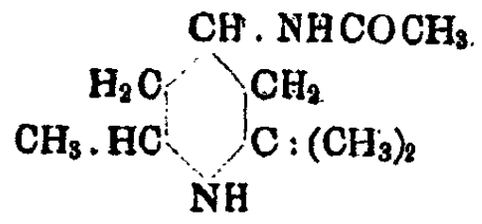
Das saure Oxalat entsteht beim Fällen einer Lösung des Piperidins in Aether mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischer wasserfreier Oxalsäure. Es ist sehr hygroskopisch, seine wässrige Lösung reagirt stark sauer.

Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes: Ber. für $C_{12}H_{22}N_2O_8$.
Procente: N 8.69.
Gef. » » 8.68.

Säurederivate des Aminotrimethylpiperidins.

Die Base mischt sich mit wasserfreier Ameisensäure unter starker Reaction, dunstet man die überschüssige Ameisensäure ab, so bleibt ein Syrup zurück, der beim Verreiben mit etwas Alkohol und Aether zu langen Blättern erstarrt, welche den Schmp. 216—217° unter Zersetzung besitzen. Nach den Analysen scheint das ameisensaure Salz des Monoformylaminopiperidins vorzuliegen. Es entsteht daraus ein sehr schön krystallisirendes, schwer lösliches Golddoppelsalz, welches aber bisher nicht näher untersucht worden ist.

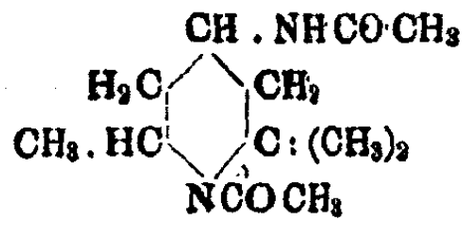
Monacetylverbindung,



Dieselbe bildet sich beim Vermischen von Essigsäureanhydrid mit der Base unter starker Wärmeentwicklung. Man dunstet vom überschüssigen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade ab und verreibt den Rückstand mit Aether. Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in schönen regelmässigen Würfeln vom Schmp. 206—207° 1 g desselben löst sich in 6 ccm absolutem siedenden Alkohol, von Wasser wird er sehr leicht aufgenommen.

Die Monacetylverbindung besitzt stark basischen Charakter, sie liefert mit Jodwasserstoffsäure eine Fällung und mit Goldchlorid ein in büschelförmigen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, letzteres schmilzt bei 235° unter Zersetzung. Aus seiner Lösung in Säuren wird der Acetylkörper durch Alkalien ölig gefällt und erstarrt dann erst nach einiger Zeit.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz: Ber. für $C_{10}H_{20}N_2O$.
Procente: N 15.21.
Gef. » » 15.01.

Diacetylverbindung, 

Dieselbe bildet sich ziemlich schwer, erst wenn man die Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr auf 160° 4 Stunden erhitzt. Das braune Reactionsproduct wird vom Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade befreit und mit Alkohol-Aether angerieben. Dabei werden kleine Prismen erhalten, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn den Schmp. 88—89° besitzen und bei 8 mm Druck bei ca. 160—170° sieden. Ausbeute höchstens 30 pCt. vom angewendeten Piperidin. Es zeigt ebenfalls noch basische Eigenschaften und liefert mit Goldchlorid ein in kleinen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers: Ber. für $C_{12}H_{22}N_2O_2$.

Procente: N 12.39, C 63.71, H 9.74.

Gef. » » 12.40, » 63.01, » 9.93.

Als Hauptproduct bei der Acetylirung des Aminopiperidins im Einschlussrohr bildet sich ein basisches Product, welches im Vacuum bei 8 mm bei ca. 200° siedet. Ich glaube es liegt in ihm die monomolekulare Anhydrobase des Diacetylkörpers vor.

Diese Base liefert ein sehr schönes Golddoppelsalz und ein in vierseitigen Tafeln krystallisirendes Jodhydrat. Trotzdem muss ich, wegen geringer Ausbeuten und der Schwierigkeit, die Substanz zu reinigen, auf die weitere Untersuchung Verzicht leisten.

Das Aminotrimethylpiperidin liefert mit Chlorkohlensäureester unter heftiger Reaction einen festen Körper, ebenso reagirt es mit Jodmethyl unter Ausscheidung von jodwasserstoffsauren Salzen. Mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung wird die Aminogruppe in der Kälte nicht diazotirt, beim Erwärmen tritt Gasentwicklung ein. Mit Amylnitrit entsteht ein dickes Oel, welches durch Petroläther aus der Reactionsflüssigkeit ausgefällt werden kann, die Nitrosoreaction anzeigt und jedenfalls durch Nitrosirung der Imingruppe entstanden ist.

Bei der Behandlung mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erhält man keine isonitrilartige Verbindung, sondern es hinterbleibt nach dem Eindampfen des alkoholischen Filtrats ein dickes basisches Oel ohne jeden Geruch.

Verhalten des Aminotrimethylpiperidins gegen Schwefelkohlenstoff.

Das Amin wird in dem gleichen Volum Aether gelöst und mit wenig mehr als der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff unter guter Kühlung [1]) versetzt. Es fällt zuerst ein öliges Product aus, wel-

[1]) Rudnew, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **10**, 188.

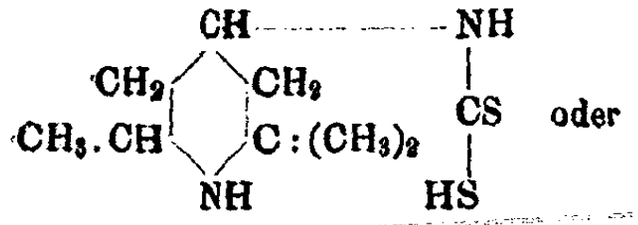
ches nach kurzer Zeit zumal beim Reiben erstarrt. Ausbeute 80 pCt. Schmp. 187—188° unter Zersetzung. Das Salz ist unlöslich in siedendem Alkohol, wird aber von ca. 20 Theilen heissem Wasser aufgenommen und krystallisirt daraus in schönen, beiderseitig schief abgeschnittenen Prismen.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz: Ber. für $C_9H_{18}N_2S_2$.

Procente: N 12.84, C 49.54, H 8.25.

Gef. » » 12.69, » 49.27, » 8.25.

Für die Constitution dieses Salzes kommen folgende Formeln in Betracht.



oder

$$\begin{bmatrix} HN.C_6H_{10}.NH.CS.SH \\ HS.SC.HN.C_6H_5.NH \end{bmatrix}.$$

Nach beiden Formeln erklärt es sich, warum bei der Zerlegung des Salzes mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid kein freies Aminopiperidin zurückgebildet wird, wie es sonst bei der gleichen Behandlung dithiocarbaminsaurer Salze beobachtet worden ist.

$$[C_8H_{17}N_2]CSSH + HgCl_2 = [C_8H_{16}N_2CS]2HCl + HgS.$$

Zerlegung des dithiocarbaminsauren Salzes mit Quecksilberchlorid.

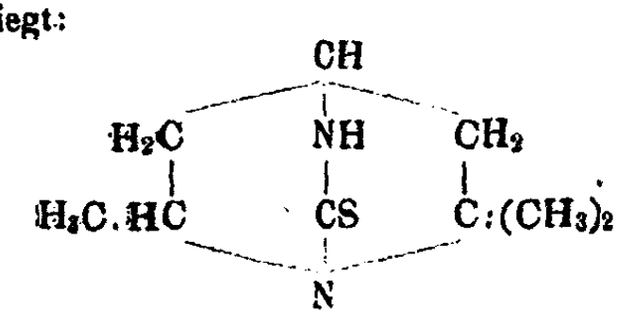
Die wässrige heisse Lösung des Salzes wird mit der genau berechneten Menge Quecksilberchlorid in der nöthigen Menge Wasser vermischt, aufgekocht und das saure Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei ein schön krystallisirendes salzsaures Salz zurückbleibt. Uebersättigt man dasselbe mit Natronlauge, so scheidet sich ein Oel ab, welches nach kurzer Zeit zu kleinen Prismen erstarrt, die in heissem Wasser unlöslich sind und aus wenig Benzol umkrystallisirt den Schmp. 79—80° besitzen. Dieselben zeigen nicht die Eigenschaften eines Senföls und sind geruchlos.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber. für $C_9H_{16}N_2S$.

Procente: C 58.69, H 8.69.

Gef. » » 58.51, » 8.35.

Es liegt die Vermuthung nahe, dass in diesem Product ein Körper der Formel vorliegt:



Zunächst würde in normaler Weise durch die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid die primäre Amin- in die Senfölgruppe übergeführt werden, welche sich dann alsbald unter intramolekularer Ringschliessung mit der gegenüberliegenden Imingruppe zu einem Thioharnstoff verbindet.

Ob diese Auffassung richtig ist, wird die weitere Untersuchung lehren.

Nebenher beobachtete ich noch eine andere Substanz, welche bei ca. 195° schmilzt und dem erst beschriebenen Körper in ihren Eigenschaften sehr ähnlich ist.

94. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Pinonsäure.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit [1]) haben wir dargethan, dass Pinen in eine nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzte, von uns als Pinonsäure bezeichnete Ketonsäure übergeht, wenn man eine Emulsion des Kohlenwasserstoffs mit Wasser bei niederer Temperatur, 0—5°, mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Wir haben die Pinonsäure zunächst als ein unter 22 mm Druck bei 193—195°, unter 15 mm Druck bei 186—188° und unter Atmosphärendruck bei 310—315° siedendes, zähflüssiges, optisch actives, im 1 dcm-Rohr ca. 6° nach rechts drehendes Oel erhalten, welches unter der Einwirkung von alkalischer Bromlösung nicht alsbald Bromoform abspaltet.

Die Pinonsäure wird, wenn man sie mit einer etwa 5procentigen Chromsäurelösung und der zur Bildung von Chromisulfat erforderlichen Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, zu der bei 129° schmelzenden Isoketocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, oxydirt. Diese liefert bei weiterer Oxydation die bei 166—167° schmelzende Isocamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, welche mit grösster Leichtigkeit auch bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung aus Isoketocamphersäure unter Bromoformabspaltung erhalten werden kann.

Gegen Chamäleonlösung ist Pinonsäure verhältnissmässig beständig. Wenn man aber eine wässrige, mit Kaliumpermanganat versetzte Pinonsäurelösung bei Zimmertemperatur längere Zeit sich selbst überlässt oder die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die rothe Lösung unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat allmählich entfärbt. Aether entzieht der durch Verdampfen eingeengten Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ein Säuregemisch, aus welchem die von uns im Juni 1895 als Abbau-

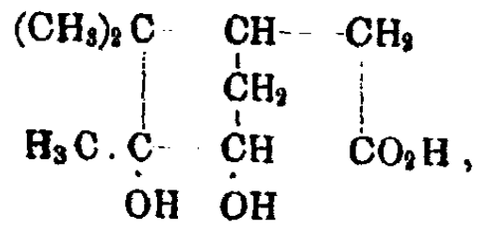
[1]) Diese Berichte 28, 1345.

producte des Pinens kurz beschriebenen Säuren: Oxyisocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure und Oxytrimethylbernsteinsäure isolirt worden sind.

Aus einer wässerigen Lösung des durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure aus Pinonsäure erhaltenen Säuregemisches fällt Kupferacetat beim Erwärmen isoketocamphersaures Kupfer, dem in der Regel nur geringe Mengen von isocamphoronsaurem Kupfer beigemengt sind. Unter gleichen Bedingungen erhält man einen Kupfersalzniederschlag von den nämlichen Eigenschaften, aus welchem durch Schwefelsäure die bei 129° schmelzende Isoketocamphersäure abgeschieden wird, auch aus dem durch Oxydation von Pinonsäure mit Kaliumpermanganat dargestellten Säuregemisch.

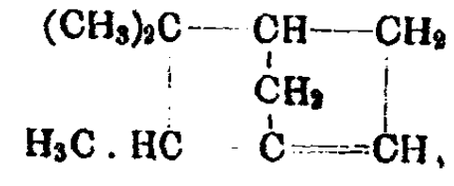
Wir haben noch nicht Zeit gefunden, die so gewonnene Isoketocamphersäure näher zu charakterisiren, bezweifeln nach dem angegebenen Befunde aber nicht, dass Isoketocamphersäure bei dem Abbau der Pinonsäure auch mit Chamäleonlösung als erstes Oxydationsproduct entsteht, und dass Isocamphoronsäure, Oxyisocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure und Oxytrimethylbernsteinsäure Producte eines weiter fortgeschrittenen Abbaus der Pinonsäure sind.

Unter den nämlichen Bedingungen wird die α-Dioxydihydrocampholensäure:

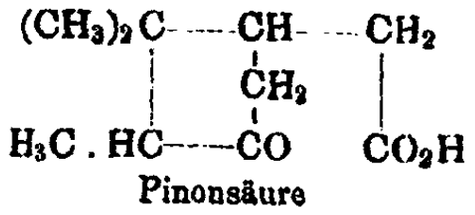


genau ebenso wie die Pinonsäure abgebaut; auch sie liefert als Oxydationsproducte zunächst Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure.

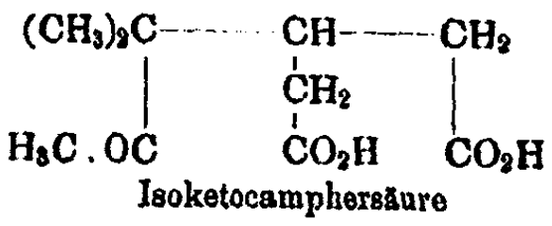
Aus diesen Thatsachen, sowie aus dem leicht zu bewirkenden Uebergang von Pinen in Borneol haben wir auf eine analoge Constitution einerseits der α-Dioxydihydrocampholensäure und der Pinonsäure und andererseits des Pinens und des Camphers geschlossen, für das Pinen dementsprechend die Formel:



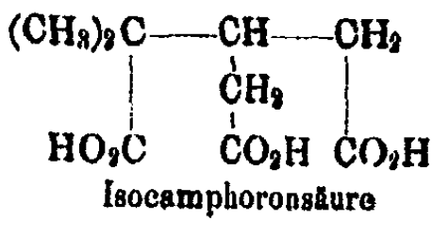
aufgestellt und den Abbau des Pinens, wie folgt, formulirt:

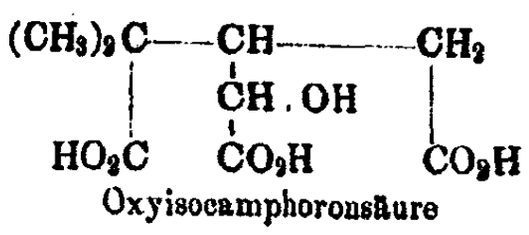


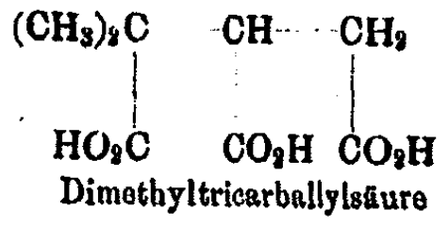
Pinonsäure

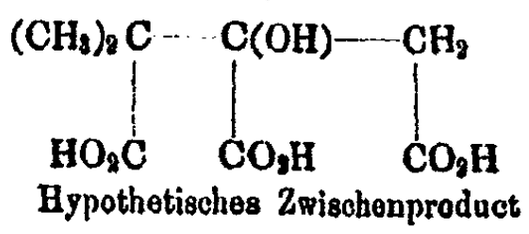


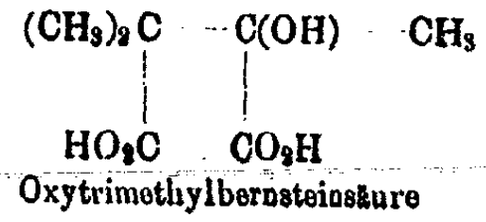
Isoketocamphersäure

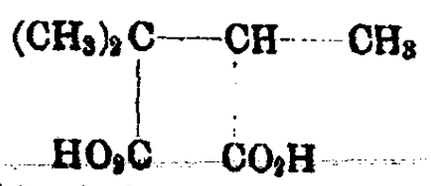

Isocamphoronsäure


Oxyisocamphoronsäure


Dimethyltricarballylsäure


Hypothetisches Zwischenproduct


Oxytrimethylbernsteinsäure


Trimethylbernsteinsäure.

Wir verweisen bezüglich der weiteren Begründung dieser Uebersicht auf unsere erste Mittheilung über Pinen[1]). Wir sind damit beschäftigt, die erwähnten Uebergänge schrittweise zu bewirken, um die sich aus den vorstehenden Formelbildern ergebenden Beziehungen der einzelnen Verbindungen zu einander noch sicherer festzustellen.

Vor wenigen Wochen hat A. v. Baeyer[2]) nachgewiesen, dass eine leicht krystallisirende, bei 103—105° schmelzende, bei derselben Temperatur wie unsere Pinonsäure siedende Ketonsäure von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ entsteht, wenn man Pinen mit Kaliumpermanganat bei etwas höherer Temperatur[3]), wie wir sie innegehalten haben, oder bei Zimmertemperatur in angesäuerter Lösung oxydirt. Diese Thatsache ist an und für sich durchaus nicht auffällig. Wir selbst haben niemals bezweifelt, dass es schliesslich gelingen würde, die zähflüssige Pinonsäure zum Krystallisiren zu bringen.

A. v. Baeyer führt aber in seiner Veröffentlichung weiter aus, dass die krystallisirte Pinonsäure die von uns für Pinonsäure angenommene Constitution nicht haben könne, weil sie unter der Einwirkung alkalischer Bromlösung unter sofortiger Bromoformabspaltung in eine zweibasische, bei 101—102° schmelzende Säure von der Formel $C_9H_{14}O_4$ übergeht, welche er Pinsäure nennt, die äusserst beständig ist und ihrem chemischen Verhalten nach völlig verschieden von den von uns nachgewiesenen Abbauproducten der Pinonsäure: der Isoketocamphersäure, der Isocamphoronsäure u. s. f. constituirt sein muss.

Aus diesem Sachverhalt glaubten wir zunächst den Schluss ziehen zu sollen[4]), dass die zähflüssige nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammen-

[1]) Diese Berichte 28, 1344.
[2]) Diese Berichte 29, 13 u. 22.
[3]) Siehe A. v. Baeyer, diese Berichte 29, 326.
[4]) Diese Berichte 29, 128.

gesetzte Ketonsäure, welche wir als Pinonsäure bezeichnet haben, keine einheitliche chemische Verbindung ist, sondern ausser der eigentlichen Pinonsäure, welche bei weiterem Abbau Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure u. s. w. liefert, eine isomere Ketonsäure, nämlich die von A. v. Baeyer isolirte krystallisirte Pinonsäure von völlig verschiedener chemischer Constitution enthält.

Bei der von uns vorgenommenen experimentellen Prüfung hat sich indessen dieser Schluss in diesem Sinne als durchaus unzutreffend erwiesen.

Wir haben im Verlauf der letzten Wochen durch Aussieden aus amerikanischem und französischem Terpentinöl mehrere Kilo rechts- und linksdrehenden Pinens dargestellt. Im 1 dcm-Rohr drehte das von uns verarbeitete *d*-Pinen etwa 3° nach rechts und das von uns benutzte *l*-Pinen etwa 7° nach links. Aus dem einen wie dem anderen Ausgangsmaterial haben wir eine nicht krystallisirende unter 15 mm Druck bei 186—188° siedende rechtsdrehende Pinonsäure erhalten, wenn wir die Temperatur während der Oxydation nicht über 6° steigen liessen.

Das eine wie das andere Ausgangsmaterial lieferte dagegen eine bald krystallisirende Pinonsäure, welche von den flüssig bleibenden Antheilen ohne Schwierigkeit abgesogen und durch Auswaschen mit einem Gemisch aus 1 Vol. absol. Aethers und 2 Vol. Ligroïn gereinigt werden konnte, als wir nach A. v. Baeyer's Vorgang die Oxydation bei etwas höherer Temperatur (25—40°) vornahmen.

Die Ausbeuten an Rohpinonsäure schwankten in dem einen wie dem anderen Falle zwischen 45—60 pCt. vom Gewicht des zur Oxydation verwandten Pinens; bei niederer Temperatur wurde jedoch gewöhnlich etwas mehr Pinonsäure als bei höherer Temperatur erhalten. Bei der Verarbeitung des Pinens aus französischem Terpentinöl sind auch wir dem von A. v. Baeyer[1]) beschriebenen schwer löslichen nopinsauren Natrium begegnet. Dieses Salz schied sich nicht ab, als wir die Rohpinonsäure aus amerikanischem Terpentinöl mit Soda- oder Natriumbicarbonatlösung behandelten.

Die krystallisirte Pinonsäure zeigte den von A. v. Baeyer angegebenen Schmelzpunkt von 103—105° und den von uns früher für Pinonsäure ermittelten Siedepunkt von 186—188° bei 15 mm. Sie lässt sich unschwer aus heissem Wasser umkrystallisiren und wird leicht von Alkohol, Aether und Chloroform aufgenommen, löst sich aber kaum in Ligroïn.

Wenn man einige Krystalle der festen Pinonsäure in die zähflüssige, durch Oxydation bei niederer Temperatur aus Pinen erhaltene, durch Ausschütteln ihrer Auflösung in Natriumbicarbonatlösung mit

[1]) Diese Berichte 29, 25.

Aether ausreichend gereinigte Pinonsäure trägt, so krystallisirt auch diese allmählich. Durch wiederholtes Ausfrierenlassen und Absaugen der Rohpinonsäuren sind aus denselben 20—25 pCt. vom Gewicht des in Arbeit genommenen Pinens an fester Pinonsäure zu gewinnen.

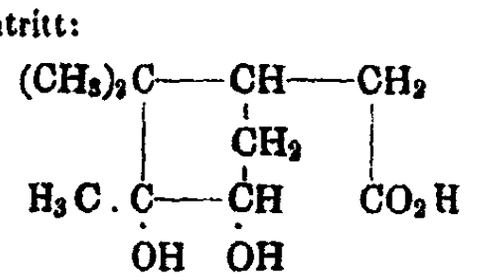
Pinen ist ein sehr wohlfeiles Ausgangsmaterial. Die Darstellung der Pinonsäure bietet keinerlei Schwierigkeiten. Pinonsäure gehört mithin zu den am leichtesten zugänglichen organischen Säuren.

Die wohlgereinigte, durch Oxydation bei niederer Temperatur hergestellte Rohpinonsäure hinterlässt, eine gute Leitung aller Operationen vorausgesetzt, bei der Destillation einen höher siedenden, bezw. undestillirbaren Rückstand von nur 10—15 pCt., dessen wässrige Lösung durch Bleiacetat ebenso wie eine Auflösung von Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure u. s. f. gefällt wird; sie enthält also, wie vorauszusehen war, weitere Abbauproducte des Pinens. Sie siedet innerhalb von 10—15° und macht nach der Destillation den Eindruck einer ziemlich einheitlichen chemischen Verbindung. Im 1 dcm-Rohr dreht die frisch gesiedete, bei niederer Temperatur hergestellte Pinonsäure etwa 6° nach rechts.

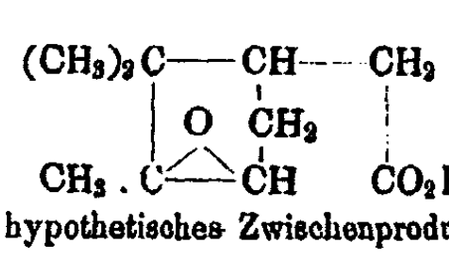
Die von uns in grösserer Menge dargestellte feste Pinonsäure dreht im geschmolzenen Zustande im 1 dcm-Rohr nur 2° nach rechts.

Wenn man aus der flüssigen Pinonsäure durch Ausfrierenlassen und Absaugen die feste Pinonsäure möglichst entfernt, gelingt es, das Drehvermögen derselben im 1 dcm-Rohr bis über 13° zu steigern.

Eine die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links ablenkende Pinonsäure wird durch trockne Destillation der α-Dioxydihydrocampholensäure gewonnen, indem im Molekül dieser Verbindung eine durch die folgenden Schemata veranschaulichte Atomverschiebung eintritt:

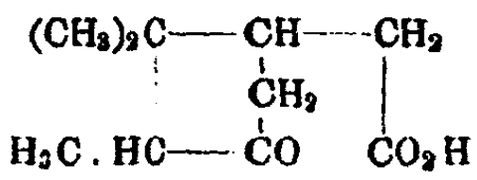


liefert



hypothetisches Zwischenproduct,

welches sich zu



umlagert.

Der Eine von uns hat vor wenigen Wochen [1]) die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass bei der trocknen Destillation der α-Dioxydihydrocampholensäure gleichzeitig die Bildung einer mit der Pinonsäure isomeren Methylketonsäure erfolgt. Die weitere Untersuchung der

[1]) Diese Berichte 29, 130.

l-Pinonsäure hat indessen keinerlei Anhaltspunkte für das Zutreffen dieser Annahme geliefert. Alle bislang geprüften Eigenschaften der aus α-Dioxydihydrocampholensäure dargestellten *l*-Pinonsäure deuten vielmehr darauf hin, dass in derselben eine einheitliche chemische Verbindung vorliegt. Sie zeigt genau den Siedepunkt der schwach nach rechts drehenden krystallisirbaren Pinonsäure und der stärker nach rechts drehenden flüssig bleibenden Pinonsäure; sie verhält sich ebenso bei der Bildung von Salzen und dreht im 1 dcm-Rohr ca. 21° nach links. Wir bezweifeln nicht, dass auch die *l*-Pinonsäure schliesslich in Krystallen zu erhalten sein wird. Wir haben eine beginnende Krystallisation derselben mehrfach beobachtet; es ist uns aber bislang nicht gelungen, grössere Mengen der *l*-Pinonsäure im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Sowohl die *l*-Pinonsäure als auch die flüssig bleibende, stärker nach rechts drehende *d*-Pinonsäure unterscheiden sich von der krystallisirbaren, schwach nach rechts drehenden α-Pinonsäure dadurch, dass sie von alkalischer Bromlösung weit langsamer als die letztere unter Bromoformabspaltung zersetzt werden.

Diese Beobachtung hat uns früher [1]) zu der Angabe veranlasst, dass reine Pinonsäure durch alkalische Bromlösung nicht unter Bromoformabspaltung zersetzt wird. Wir ergänzen diese Angabe hierdurch, indem wir constatiren, dass die *l*-Pinonsäure und die flüssig bleibende, stärker nach rechts drehende *d*-Pinonsäure durch alkalische Bromlösung ebenfalls unter Bromoformbildung zersetzt werden, wenn man die Einwirkung einige Zeit andauern lässt oder die alkalische Lösung gelinde erwärmt. Wir kommen auf die dabei eintretende Zersetzung später zurück.

Aus den Pinonsäuren lassen sich mit grosser Leichtigkeit vortrefflich krystallisirende Semicarbazone gewinnen, wenn man ihre wässrigen Lösungen mit einer concentrirten Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung versetzt.

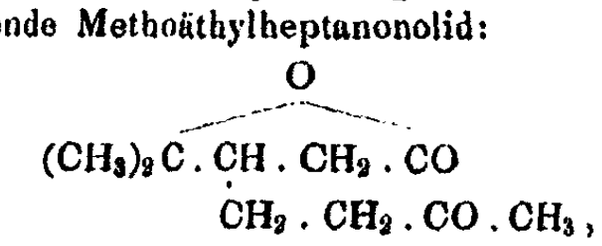
Das Semicarbazon der *l*-Pinonsäure schmilzt bei 231°, aus der krystallisirbaren *d*-Pinonsäure haben wir ein bei 207° schmelzendes Semicarbazon dargestellt, und die stärker nach rechts drehenden flüssigen Pinonsäuren haben Semicarbazone geliefert, deren Schmelzpunkte zwischen 197—211° schwankten.

Das Oxim der *l*-Pinonsäure schmilzt zunächst bei 125° und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 131°; den Schmelzpunkt des aus der krystallisirten *d*-Pinonsäure dargestellten Oxims haben wir ebenso wie A. v. Baeyer [2]) bei 150° beobachtet. Aus den stärker nach rechts drehenden, flüssig bleibenden Pinon-

[1]) Diese Berichte 28, 1346. [2]) Diese Berichte 29, 24.

säuren haben wir Oxime dargestellt, deren Schmelzpunkte zwischen 125° und 162° schwankten.

A. v. Baeyer[1]) hat dargethan, dass die krystallisirte Pinonsäure bei dem Erhitzen mit 50procentiger Schwefelsäure in das bei 63—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid:



übergeht.

Diese Umwandlung erleiden alle Pinonsäuren, wenn man darauf längere Zeit Säuren einwirken lässt.

Ebenso bemerkenswerth ist, dass die Umlagerung der Pinonsäuren in das bei 63—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid schon erfolgt, wenn man sie unter gewöhnlichem Druck langsam destillirt.

Vor einiger Zeit haben wir[2]) über Metho-3'-äthyl-3-heptanon-6-olid-1-3 berichtet, welches wir bei der Oxydation des Pinens als Nebenproduct erhalten hatten, und von dem wir zunächst annahmen, dass es von der Oxydation einer dem Rohpinen beigemengten Verbindung herrühre. Das damals untersuchte Methoäthylheptanonolid war im Aether zurückgeblieben, als wir die ätherische Lösung einer mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit behandelten, bei wenig vermindertem Druck destillirten Pinonsäure zum Zweck der Reinigung mit Sodalösung schüttelten. Ueber seine Abstammung aus zunächst gebildeter Pinonsäure können zur Zeit Zweifel nicht mehr obwalten.

Die Pinonsäuren werden durch Mineralsäuren unter den verschiedensten Bedingungen in das bei 63—65° schmelzende Methoäthylheptanolid übergeführt. Das letztere bildet sich z. B. auch, wenn man eine alkoholische Pinonsäurelösung mit Salzsäure sättigt, u. s. w. Glatt und quantitativ erfolgt die Umwandlung der Pinonsäuren, und zwar sowohl der krystallisirten Pinonsäure als auch der flüssig bleibenden *d*- und *l*-Pinonsäuren, in das bei 63—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid, wenn man sie vorsichtig in concentrirter Schwefelsäure löst, die farblose bezw. hellgelb gefärbte Lösung auf Eis giesst und die Flüssigkeit mit Chloroform ausschüttelt. Verunreinigungen der flüssigen Pinonsäuren geben sich bei dieser Umwandlung durch Bildung von in Wasser unlöslichen Harzen zu erkennen. Aus den nach dieser Richtung von uns angestellten Versuchen glauben wir schliessen zu dürfen, dass den von uns verarbeiteten flüssig bleibenden *d*- und *l*-Pinonsäuren Verbindungen von völlig verschiedenem chemischem Charakter in erheblicher Menge nicht mehr beigemengt sind. Wir werden gleichwohl weiter prüfen,

[1]) Diese Berichte 29, 326. [2]) Diese Berichte 28, 2778.

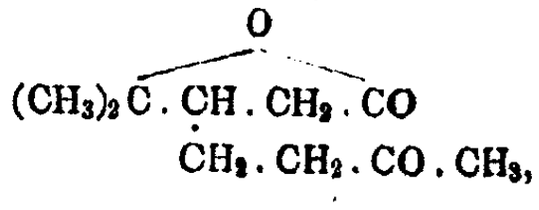
ob und in wie weit die flüssigen Pinonsäuren als einheitliche chemische Verbindungen zu betrachten sind.

Die flüssig bleibenden, optisch stark activen Pinonsäuren unterscheiden sich von der festen Pinonsäure auch dadurch, dass sie von Oxydationsmitteln leichter angegriffen und in der Regel weitgehender zersetzt werden als die letztere. Das Auftreten krystallisirter Pinonsäure bei etwas energischer Oxydation des Pinens mit Chamäleonlösung erklärt sich aus diesem Sachverhalt.

Wenn man endlich die Auflösung eines Gemisches aus fester Pinonsäure und den optisch stark activen flüssigen Pinonsäuren in Alkalilauge oder Sodalösung fractionirt mit Schwefelsäure sättigt und ausäthert, so erhält man in den ersten Ausschüttelungen zumeist leicht krystallisirende Pinonsäure. Aus diesem Verhalten ergiebt sich ein weiterer Weg zur annähernden Trennung der leicht krystallisirenden Pinonsäure von den flüssig bleibenden Pinonsäuren.

Aus den vorstehenden Erläuterungen glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass die von uns verarbeiteten *d*- und *l*-Pinene Gemische verschiedener stereochemischer Configurationen des Pinens sind, welche dementsprechend bei der Oxydation mit Chamäleonlösung Gemische verschiedener stereochemischer Configurationen der Pinonsäure liefern. Ob die von uns aus *a*-Dioxydihydrocampholensäure dargestellte *l*-Pinonsäure völlig rein ist, soll weiter geprüft werden. Einer *l*-Pinonsäure, welche im 1 dcm-Rohr ca. 21° nach links dreht, muss eine *d*-Pinonsäure von gleichem Drehungsvermögen nach rechts entsprechen. Auch diese Ueberlegung deutet auf die Richtigkeit des von uns soeben gezogenen Schlusses hin. Ob die krystallisirte nur schwach nach rechts drehende Pinonsäure ein stereochemisches Individuum oder racemische Pinonsäure ist, welcher kleine Mengen einer *d*-Pinonsäure noch anhaften, ist durch neue Versuche zu ermitteln.

Vor einiger Zeit haben wir darauf hingewiesen,[1]) dass die Umwandlung von Carvon zum Dihydrocarveol, von diesem zu dem entsprechenden Trioxyhexahydrocymol und von diesem zum Methyl-1-äthylon-4-cyclohexanol-6 sich vollzieht, ohne dass die gebildeten, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom noch enthaltenden Verbindungen aufhören, optisch activ zu sein, wenn man sie aus optisch activen Ausgangsmaterialien darstellt. Neuerdings haben wir constatirt, dass das von dem Einen von uns dargestellte optisch active Terpineol ein optisch actives Methoäthylheptanonolid,



[1]) Diese Berichte 28, 2146.

liefert, wenn man es nach Wallach's Vorgang mit Chamäleonlösung zuerst in Trioxyhexahydrocymol umwandelt und dieses mit Chromsäuregemisch weiter oxydirt.

Dass die optische Activität bei dieser Umwandlung erhalten bleibt, ist unseres Erachtens ein sicherer Beweis dafür, dass die betreffenden Reactionen einfache sind, und dass im Verlauf derselben tiefgreifende intramolekulare Umlagerungen nicht eintreten. In gleicher Weise schliessen wir aus der Bildung optisch activer Pinonsäuren aus den optisch activen Pinenen, dass die ersteren sich mittels eines einfachen Oxydationsprocesses und ohne weitgehende Umlagerungen aus den letzteren bilden. Die von dem Einen von uns in Betracht gezogene Möglichkeit,[1]) dass bei der Oxydation des Pinens der Bildung der Pinonsäuren die Bildung einer α-Dioxydihydrocampholensäure vorausgehe, erscheint jetzt ausgeschlossen, nachdem wir uns wiederholt durch Versuche, welche im grösseren Maassstabe durchgeführt worden sind, überzeugt haben, dass die undestillirte Pinonsäure mit Leichtigkeit zum Krystalliren zu bringen ist, und dass bei der Destillation der ausreichend gereinigten Rohpinonsäure Wasserabspaltung nicht eintritt.

Wenn aber in der krystallisirten, nur schwach rechtsdrehenden Pinonsäure und den stärker drehenden, flüssig bleibenden Pinonsäuren nur verschiedene Configurationen ein und derselben Pinonsäure vorliegen, so muss die feste Pinonsäure unter gleichen Bedingungen genau in derselben Weise abzubauen seien, wie wir dies früher für die flüssige Pinonsäure nachgewiesen haben.

Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung im vollen Umfange bestätigt.

Wir haben die feste bei 103—105° schmelzende Pinonsäure durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure zunächst in der früher beschriebenen Weise[2]) in die bei 129° schmelzende Isoketocampbersäure und die bei 167° schmelzende Isocamphoronsäure umgewandelt. Die Oxydation geschieht durch halbstündiges Erwärmen der Oxydationsflüssigkeit auf dem Wasserbade. Um dem Einwand zu begegnen, dass dabei intramolekulare Umlagerungen eintreten können, haben wir die wässrige Auflösung der Pinonsäure während einer halben Stunde mit einer Chromsäurelösung von der zur Oxydation angewandten Concentration erhitzt und constatirt, dass die feste Pinonsäure dadurch nicht verändert wird. Ebenso haben wir festgestellt, dass die feste Pinonsäure keinerlei Veränderung erleidet, wenn man ihre wässrige, mit wenig Schwefelsäure versetzte Lösung eine halbe Stunde und länger auf dem Wasserbade erhitzt[3]).

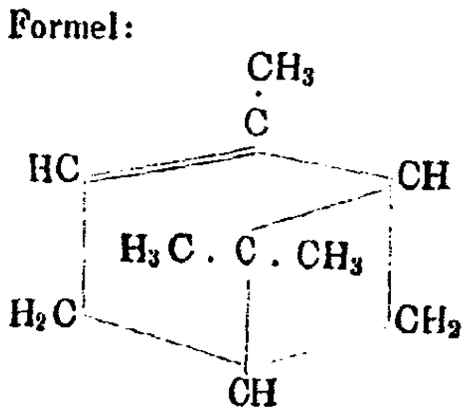
[1]) Diese Berichte 29, 130. [2]) Diese Berichte 28, 1347.

[3]) Wir haben bei diesen Versuchen der wässrigen Pinonsäurelösung schliesslich 10—20 pCt. Schwefelsäure hinzugefügt und nach halbstündigem

Wenn man dagegen die feste Pinonsäure in wässriger Lösung, welche ca. 5 pCt. Chromsäure enthält, auf dem Wasserbade erhitzt und allmählich die zur Bildung von Chromisulfat nothwendige Menge Schwefelsäure hinzutropfen lässt, so geht die Reduction der Chromsäure schnell von Statten, und aus den durch Ausäthern isolirten Oxydationsproducten haben wir wiederholt, auf die zum Versuch angewandte Pinonsäure berechnet, 25—30 pCt. Isoketocamphersäure und 15 bis 20 pCt. Isocamphoronsäure isolirt.

Feste Pinonsäure wird auch durch längeres Erhitzen ihrer alkalischen Lösung nicht verändert. Wenn man feste Pinonsäure in der früher beschriebenen Weise [1]) mit Kaliumpermanganat oxydirt, so bildet sich ein Säuregemisch, welches alle Eigenschaften des früher aus der flüssigen Pinonsäure auf gleichem Wege von uns dargestellten Säuregemisches zeigt. Wir haben noch nicht Zeit gefunden, abermals alle einzelnen Bestandtheile desselben von einander zu trennen, uns aber überzeugt, dass auch aus diesem Säuregemisch durch Kochen mit Kupferacetat etc. kleine Mengen einer Säure vom Schmelzpunkt der Isoketocamphersäure zu isoliren sind. Wir schliessen daraus, dass die feste Pinonsäure durch Kaliumpermanganat in gleichem Sinne wie durch Chromsäure und Schwefelsäure abgebaut wird.

Die angestellten Controllversuche haben mithin die von uns früher [2]) über den Abbau der Pinonsäure gemachten Angaben in jeder Beziehung bestätigt. Unseres Erachtens wird dadurch die Wagner'sche Auffassung von der chemischen Constitution des Pinens, welche die folgende Formel:



zum Ausdruck bringt, ausgeschlossen. Andererseits ergiebt sich, wie wir glauben, aus den erörterten Versuchsergebnissen die volle Berechtigung, die chemische Constitution des Pinens und den Abbau dieses Kohlenwasserstoffs genau ebenso zu interpretiren, wie wir es früher gethan haben. Nach unserem Dafürhalten stehen die von A. v. Baeyer [3]) bei der Untersuchung der Pinonsäure neuerdings gemachten Beobachtungen mit dieser unserer Auffassung durchaus nicht in Widerspruch.

Erhitzen auf dem Wasserbade noch keinerlei Umlagerung der Pinonsäure zu constatiren vermocht.

[1]) Diese Berichte 28, 1349. [2]) Diese Berichte 28, 1344.
[3]) Diese Berichte 29, 13, 326.

Wir beginnen damit, die Einwirkung alkalischer Bromlösung auf die Pinonsäuren zu erörtern.

Die unter Bromoformabspaltung erfolgende Einwirkung dieses Reagens auf krystallisirte Pinonsäure und die dadurch bewirkte Umwandlung der letzteren in die von A. v. Baeyer [1]) beschriebene Pinsäure geschieht mit beinah verblüffender Leichtigkeit. Wir haben einige Mühe gehabt, unter den von uns im Laufe der letzten beiden Jahre dargestellten Pinonsäuren Präparate aufzufinden, welche, wie früher angegeben, nicht alsbald Bromoform abspalten, wenn man ihre wässrige Lösung mit alkalischer Bromlösung versetzt. Erst das Studium der Einwirkung des genannten Reagens auf *l*-Pinonsäure hat uns den Weg zu den mit alkalischer Bromlösung nur träge reagirenden, optisch stark activen Pinonsäuren gewiesen.

Die die Gruppe $CH_3 . CO$ enthaltenden Methylketonsäuren gehen unseres Wissens sämmtlich bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung unter Abspaltung von Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff in die entsprechenden Dicarbonsäuren über. Die letzteren zeigen einen höheren Schmelzpunkt als die Methylketonsäuren, aus denen sie entstanden sind, wie die nachfolgende Zusammenstellung einiger Repräsentanten der betreffenden Körperklassen ersehen lässt:

$CH_3 . CO . CO_2H$ Brenztraubensäure Schmp. + 3°	$HO_2C . CO_2H$ Oxalsäure Schmp. 102.5° krystallwasserhaltig » 189° krystallwasserfrei
$CH_3 . CO . CH_2 . CO_2H$ Acetessigsäure, Syrup	$HO_2C . CH_2 . CO_2H$ Malonsäure, Schmp. 133°.
$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ Lävulinsäure, Schmp. 32.5°	$HO_2C . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ Bernsteinsäure, Schmp. 185°
$CH_3 . CO CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ Acetobuttersäure, Schmp. + 13°	$HO_2C . (CH_2)_3 . CO_2H$ Glutarsäure, Schmp. 97.5°
$C_6H_4 < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$ *o*-Acetylbenzoësäure, Schmp. 115°	$C_6H_4 < \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$ Phtalsäure, Schmp. 200°
$CH_3 . CO . \overset{H_3C \quad CH_3}{\diagdown\diagup} C . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ Dimethyl-3-hexanon-2-säure, Schmp. 49°	$HO_2C . \overset{H_3C \quad CH_3}{\diagdown\diagup} C . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ Dimethyl-2-pentandisäure, Schmp. 87°.

In gleicher Weise schmelzen die Monocarbonsäuren höher als die Methylketone, aus denen sie unter Bromoformabspaltung entstanden sind, wie die folgenden Beispiele zeigen:

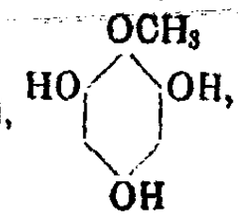
---

[1]) Diese Berichte 29, 26.

$C_6H_5 . CO . CH_3$	$C_6H_5 . CO_2H$
Acetophenon, Schmp. 20.5°.	Benzoësäure, Schmp. 120°.
$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_3$	$C_6H_5CH_2 . CO_2H$
Phenylaceton, flüssig.	Phenylessigsäure, Schmp. 76.5°.
$C_6H_5CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$	$C_6H_5CH_2 . CH_2 . CO_2H$
Benzylaceton, flüssig.	Phenylpropionsäure, Schmp. 47°.

u. s. f.

Wenn aber einerseits die die Gruppe $CO . CH_3$ enthaltenden Verbindungen bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung auch sämmtlich unter Bromoformabspaltung in Carbonsäuren übergehen, so darf man doch andererseits aus der durch alkalische Bromlösung bewirkten Bromoformabspaltung aus einer organischen Verbindung keineswegs folgern, dass die letztere die Gruppe $CO . CH_3$ enthält. So liefert z. B., wie G. de Laire und der Eine von uns[1]) gezeigt haben, Iretol,



unter der Einwirkung alkalischer Bromlösung reichliche Mengen von Bromoform, dessen Auftreten in diesem Falle auf die vorherige Bildung von Hexabromaceton hat zurückgeführt werden können.

Der Eine von uns[2]) hat aus der unter Bromoformabspaltung erfolgenden Bildung von Tanacetogensäure, $C_9H_{14}O_2$, aus Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$, früher geschlossen, dass letzteres ein Methylketon sei. Die weitere Untersuchung des Tanacetons hat aber dargethan, dass diese Annahme unzutreffend ist. Wir kommen auf die Constitution des Tanacetons weiter unten zurück.

Die feste Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, schmilzt bei 103—105° und die daraus dargestellte Pinsäure, $C_9H_{14}O_4$, bei 101—102°. Nach den gegebenen Erläuterungen darf man bereits aus diesen Schmelzpunkten mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass beide Verbindungen nicht in einem analogen Verhältnisse zu einander, wie z. B. Brenztraubensäure, $CH_3 . CO . CO_2H$, zu der Oxalsäure, $HO_2C . CO_2H$, stehen können, und dass bei dem Uebergang von Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, in Pinsäure, $C_9H_{14}O_4$, ähnlich wie bei der Umwandlung des Tanacetons, $C_{10}H_{16}O$, in Tanacetogensäure, $C_9H_{14}O_2$, Atomumlagerung stattfinden muss.

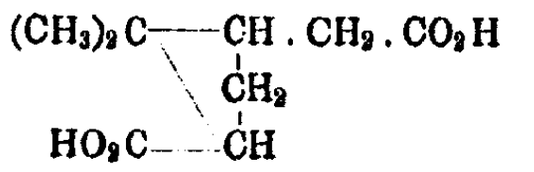
Die Richtigkeit dieser Annahme ergiebt sich aus der grossen, auch von A. v. Baeyer betonten Beständigkeit der Pinsäure den verschiedensten Agentien gegenüber. Wir haben Pinsäure stundenlang mit Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat gekocht, ohne dass wesentliche Mengen davon oxydirt worden sind. Auch haben wir unter den Oxydationsproducten der Pinsäure keines der Abbaupro-

[1]) Diese Berichte 26, 2028. [2]) Diese Berichte 25, 3346.

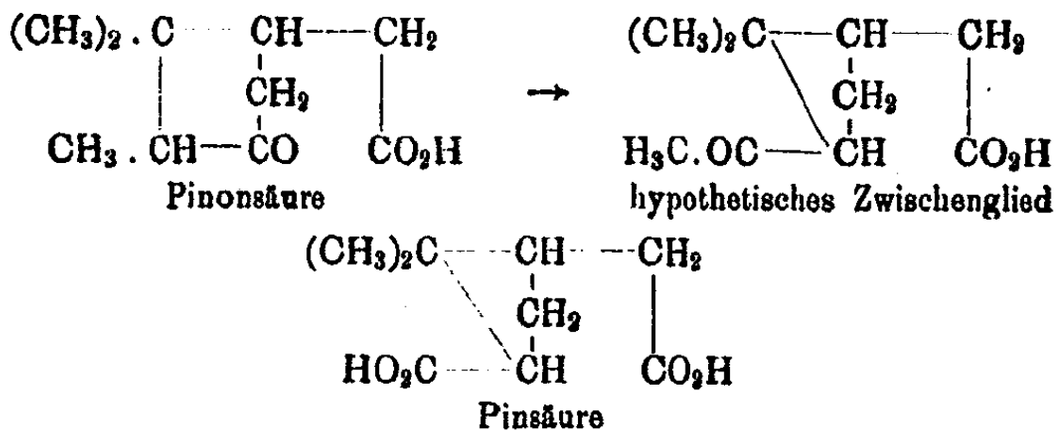
ducte auffinden können, welche unter gleichen Bedingungen aus Pinonsäure leicht zu gewinnen sind.

Die leicht zersetzliche Pinonsäure und die äusserst beständige Pinsäure können mithin nicht ein und denselben Atomring enthalten.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass der Pinsäure die Formel:



zukommt, welche A. v. Baeyer dafür in Betracht gezogen hat. Wenn diese Annahme sich als zutreffend erweist, dürfte bei der in wässriger Lösung eintretenden Umwandlung der Pinonsäure in Pinsäure die erstere zunächst durch tautomeren Uebergang in eine ungesättigte Oxysäure und darauf folgende Anlagerung und Abspaltung von Wasser im Sinne der Formeln:



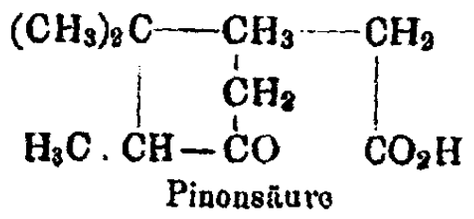
umgelagert werden. Bei der langsamen Destillation der Pinonsäure unter Atmosphärendruck muss die durch obige Formeln angedeutete Atomverschiebung dagegen direct erfolgen. Dieser Umlagerung lässt sich der bei starkem Erhitzen unter Druck eintretende Uebergang von Pinen in Dipenten an die Seite stellen.

A. v. Baeyer[1]) hat nachgewiesen, dass Pinonsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls in Pinsäure übergeht. Diese Bildung der Pinsäure ist unseres Erachtens nicht sehr auffallend, da Pinonsäure durch starke Mineralsäuren überhaupt leicht umgelagert wird. Weit merkwürdiger ist nach unserem Dafürhalten die Bildung von Pinsäure bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung auf Pinonsäure. Wir unterlassen daher nicht, zu betonen, dass mehrere Verbindungen der Campholenreihen, so z. B. die α- und β-Dioxydihydrocampholensäure, unter Bromoformabspaltung fast ebenso leicht wie die Pinonsäuren mit alkalischer Bromlösung reagiren, und dass auch dabei äusserst beständige organische Säuren, anscheinend vom Typus der Pinsäure, entstehen. Bislang hat es uns an Zeit gefehlt, die chemische Natur der betreffenden Säuren weiter aufzuklären.

[1]) Diese Berichte 29, 327.

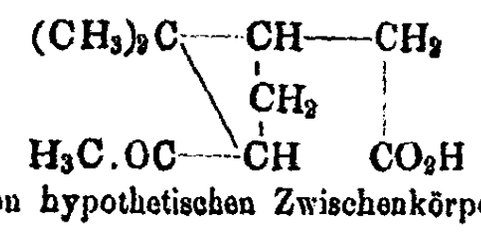
Was nun die Umwandlung der Pinonsäuren in das bei 63 — 65° schmelzende Methoäthylheptanonolid betrifft, so dürfte sie auf einer ähnlichen Umlagerung der Pinonsäure beruhen, wie sie bei der Darstellung von Pinsäure aus Pinonsäure eintritt.

Nach unserer Meinung hat man in diesem Falle die durch die nachstehenden Formelbilder veranschaulichten Umlagerungen zunächst in Betracht zu ziehen:



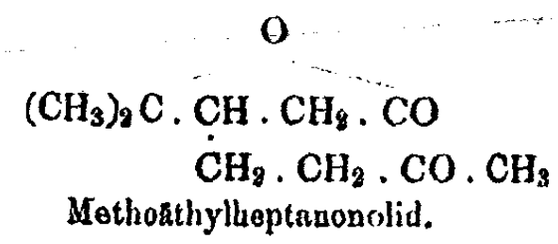
Pinonsäure

liefert



den hypothetischen Zwischenkörper,

welcher sich unter der Einwirkung starker Schwefelsäure sofort umlagert in:

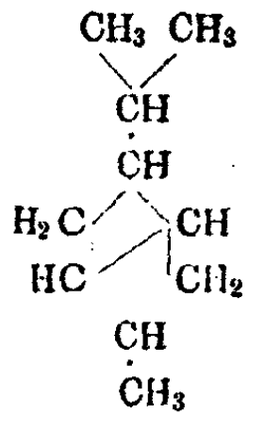


Methoäthylheptanonolid.

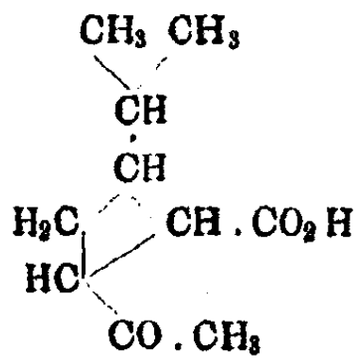
Man braucht sich nur an die Verschiedenheit des chemischen Verhaltens von Lävulinsäure, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$, und Bernsteinsäure, $HO_2C . CH_2 . CH_2 . CO_2H$, zu erinnern, um die Möglichkeit einzusehen, dass der hypothetische Zwischenkörper unter der Einwirkung starker Schwefelsäure alsbald in Methoäthylheptanonolid umgelagert werde, während die der hypothetischen Methylketonsäure entsprechende Dicarbonsäure, die Pinsäure, sich unter gleichen Bedingungen nicht verändert.

Um weitere Unterlagen für die Beurtheilung der soeben angestellten Betrachtung zu schaffen, hat der Eine von uns (F. W. Semmler) die folgenden Versuche angestellt:

Den bislang studirten Umsetzungen des Tanacetons trägt die folgende Formel dieser Verbindung am besten Rechnung:

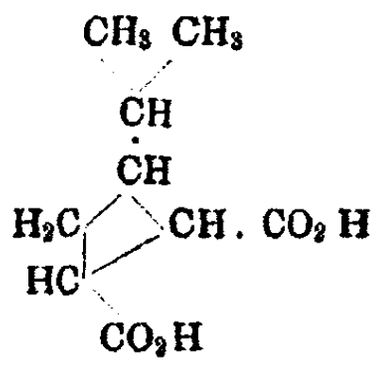


Unter der Einwirkung von oxydirenden Agentien geht Tanaceton zuerst in



Tanacetketocarbonsäure

und

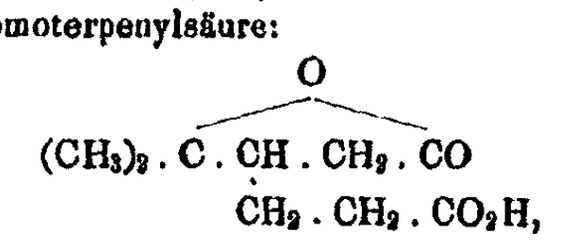


Tanacetogendicarbonsäure

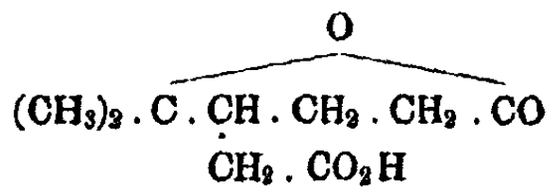
über.

Wenn man Tanacetketocarbonsäure mit starker Schwefelsäure erwärmt, so wird die erstere genau ebenso wie die isomere Pinonsäure in das bei 63—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid umgelagert.

Die Tanacetogendicarbonsäure erleidet unter gleichen Bedingungen eine analoge Umlagerung nicht. Wenn man aber die Temperatur steigert und die Einwirkung längere Zeit andauern lässt, so geht die Tanacetogendicarbonsäure in eine Lactonsäure über, welche vielleicht mit der aus Methoäthylheptanonolid unter Bromoformabspaltung entstehenden Homoterpenylsäure:



identisch ist, der aber auch die nachstehende Formel:

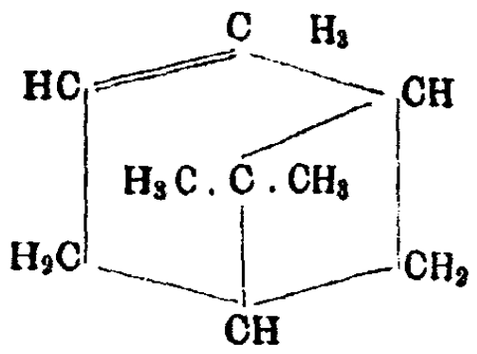


zukommen kann. In eine dieser Verbindungen dürfte unter geeigneten Bedingungen auch die Pinsäure überzuführen sein.

Wir haben diese Mittheilung mit analytischem Material absichtlich nicht beschwert, weil wir demnächst unsere Pinenuntersuchung ausführlich zu veröffentlichen beabsichtigen.

Durch die Beobachtungen von A. v. Baeyer ist die Kenntniss der Pinonsäuren, wie wir gern anerkennen, erweitert worden. Wir glauben ausführlich dargelegt zu haben, dass diese Beobachtungen durchaus nicht in einem sachlichen Widerspruch zu unserer Auffassung von der Constitution des Pinens stehen. Auch machen wir darauf aufmerksam, dass die Umwandlung von Pinen in Terpinhydrat, sowie von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid in einem gewissen Sinne als analoge Vorgänge angesprochen werden dürfen. Beide werden durch starke Mineralsäuren bewirkt, und die dabei auftretenden Endproducte sind mit Hülfe dieser Agentien aus mehreren, völlig verschieden constituirten Verbindungen der Terpengruppe zu erhalten.

Zum Schluss weisen wir nochmals ausdrücklich darauf hin, dass die von uns nachgewiesenen einfachen Abbauproducte der Pinonsäure, nämlich Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure u. s. w. mit der von A. v. Baeyer befürworteten Wagnerschen Pinenformel



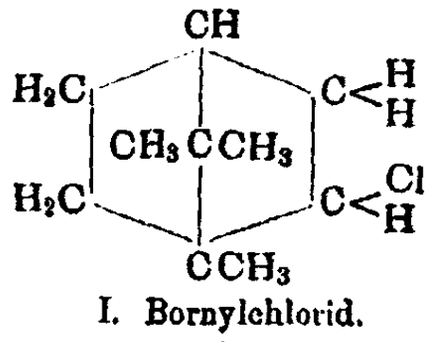
in keiner Weise in Einklang zu bringen sind. Wir bitten die Fachgenossen, uns die weitere Untersuchung der von uns zuerst dargestellten Pinonsäuren noch einige Zeit überlassen zu wollen.

---

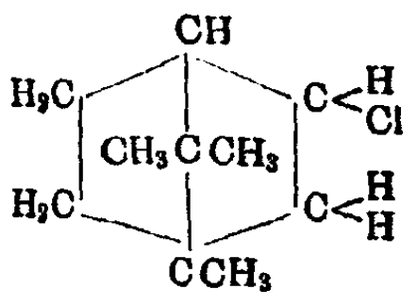
95. E. Jünger und A. Klages: Ueber Halogenderivate des Camphens und Hydrocamphens.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Nach den zur Zeit herrschenden Anschauungen über die Constitution des Camphens sind zwei stellungsisomere Hydrochloride desselben möglich:



I. Bornylchlorid.

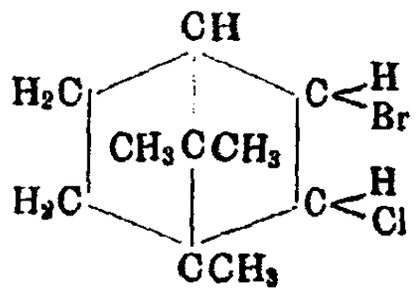


II.

Von diesen zwei Isomeren leiten sich je zwei Raumisomere ab.

Bekannt sind das Bornylchlorid und das Camphenhydrochlorid. In ersterem ist die Stellung des Halogenatoms durch diejenige der Hydroxylgruppe gegeben, in letzterem ist sie unbestimmt. Durch Ueberführung der Chloride in die Essigester sollte man die Stellung des Chloratoms leicht entscheiden können. Das Camphenhydrochlorid lieferte uns durch Behandeln mit Eisessig Isobornylacetat vom Siedepunkt 106—107° bei 13.5 mm und hieraus durch Verseifung Isoborneol vom Schmp. 216°. Bornylchlorid gab in gleicher Weise behandelt nicht normaler Weise Bornylacetat, sondern ebenfalls Isobornylacetat.

Es lässt sich dies leicht durch die Annahme erklären, dass beide Chloride zunächst in Salzsäure und Camphen gespalten werden und letzteres bei Gegenwart einer Mineralsäure mit Essigsäure Isobornylacetat liefert, in derselben Weise wie dies Bertram und Walbaum[1]) mittels Schwefelsäure durchgeführt haben. Auch hier lagert sich die Säure ohne Zweifel zunächst an die doppelte Bindung des Camphens an und wird durch Essigsäure abgespalten. Durch Vermittelung der Acetate erscheint es daher nicht möglich, zum Ziel zu gelangen. Da nun auch die Schmelzpunkte der Hydrochloride je nach der Darstellung und Behandlung sehr variiren (wir fanden für Camphenhydrochlorid den höchsten Schmelzpunkt 165°, nach 4tägigem Stehen an der Luft 158°, aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt 152°; die Angaben der Literatur schwanken zwischen 145—147°), so haben wir versucht, durch Einwirkung von Brom auf die Hydrochloride eventuelle Verschiedenheiten nachzuweisen. Es tritt hier keine Addition, wohl aber nach einiger Zeit eine lebhafte Substitution ein und es entsteht wahrscheinlich folgender Körper:



Aus demselben lässt sich durch Behandeln mit Chinolin 1 Mol. Salzsäure unter Bildung von Bromcamphen abspalten. Da nach den Untersuchungen, welche Victor Meyer mit Franz Müller und Herzfelder ausgeführt hat, die Regel gilt, dass meist Halogen in der Kälte nicht an ein schon damit beladenes Kohlenstoffatom tritt, so wird sich das Brom nach Abspaltung der Salzsäure an demjenigen Kohlenstoffatom befinden, welches das Chloratom resp. die Hydroxylgruppe nicht enthielt und würden bei verschiedener Stellung des Chloratoms verschiedene Bromcamphene resultiren müssen. Die aus dem Bornylchlorid und Camphenhydrochlorid erhaltenen Bromide zeigen jedoch eine solche Uebereinstimmung im Verhalten, spec. Gewicht, Siedepunkt und Brechungsexponenten, dass wir sie für identisch halten müssen.

Zur Darstellung wird etwas mehr als ein Molekül Brom in eine Lösung von einem Molekül des Chlorids in Chloroform eingetragen. Nach einiger Zeit tritt regelmässige Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach 24 Stunden wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verdampft und das rückständige Oel mit der fünffachen Menge Chinolin destillirt; beim Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure liefert es Cam-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1894, 1.

phenbromid als farbloses Oel. Beim Destilliren im Vacuum lassen sich zwei Fractionen erhalten; die erste bei 35 mm zwischen 70 und 90°, die zweite zwischen 120 und 125°. Aus der ersten gelang es nicht, obwohl wir grosse Mengen verarbeiteten, einheitliche Producte zu erhalten. Die zweite wird zweckmässig bei gewöhnlichem Druck destillirt. Sie siedet zum grossen Theil und völlig unzersetzt bei 226—227°.

Analyse: Ber. Procente: Br 37.1.
Gef. » » 36.8.

spec. Gew. 15° 1.265, n_D 1.52605.

Molekularrefraction 52.36. (Berechnet $C_{10}H_{15}Br$ C ‖ 51.42.)

Das Bromid ist mit Wasserdämpfen flüchtig und gegen Aetzkali und Silberacetat beständig. Es addirt leicht ein Molekül Brom, welches beim Behandeln mit Chinolin als solches wieder abgespalten wird. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt allmählich Verharzung und Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Irgend eine Sulfosäure war nicht zu erhalten; nascirender Wasserstoff giebt Camphen. Bornylbromid in gleicher Weise behandelt giebt dasselbe Bromcamphen.

Wallach [1]) erhielt durch directe Bromirung von Camphen in Aetheralkohol ein Bromcamphen vom Sdp. 230—240°. Wir haben Camphen in Chloroformlösung bromirt und daraus durch Sieden mit Chinolin ein Bromcamphen vom Sdp. 228° erhalten. Dasselbe unterscheidet sich nicht wesentlich von unserem oben beschriebenen Bromid.

Wir haben nun ein weiteres Hydrochlorid des Camphens zur Untersuchung herangezogen. Wir erhielten den Körper $C_{10}H_{17}Cl$.

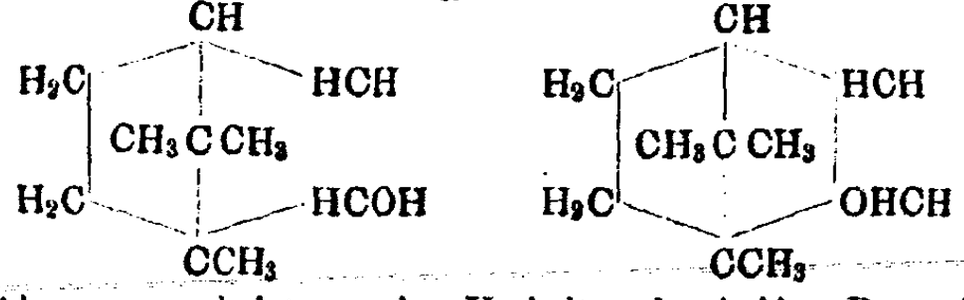
Analyse: Ber. Procente: Cl 20.54,
Gef. » » 20.1

aus dem von Bertram und Walbaum [2]) studirten Isoborneol mittels Phosphorpentachlorid. Das Chlorid zeigt den gleichen Schmelzpunkt von 157° wie das Bornylchlorid. Es spaltet wie Bornylchlorid und Camphenhydrochlorid beim Erhitzen theilweise, glatt beim Sieden mit Chinolin Salzsäure ab und geht in Camphen über. Beim Kochen mit Essigsäure liefert es Isobornylacetat und mit Brom Bromcamphen vom Sdp. 227—228°.

Wir können den eingehenden und vergleichenden Untersuchungen von Bertram und Walbaum [3]) über das Isoborneol hinzufügen, dass auch das Bornylchlorid und Isobornylchlorid sich äusserst ähnlich verhalten und glauben auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials einen Schluss auf das Verhältniss des Borneols zum Isoborneol ziehen zu können. Von besonderer Wichtigkeit für diese Frage ist die Bildung des gleichen Ketons bei der Oxydation der beiden Borneole. Will man für diese Thatsache eine ungezwungene

[1]) Ann. d. Chem. 230, 293. [2]) Journ. f. prakt. Chem. 1894, 1.
[3]) Ann. d. Chem. 230, 239.

Deutung geben und nicht complicirte Umlagerungen annehmen, so tritt an die Stelle der secundären Alkoholgruppe die Ketogruppe. Zieht man weiter die ausserordentliche Aehnlichkeit der Derivate beider Borneole in Betracht und ausserdem die Thatsache, dass beide bei der Reduction aus Campher nebeneinander in wechselnder Menge[1]) entstehen, so müssen das Isoborneol und seine Derivate Raumisomere des Borneols sein und sich folgendermaassen formuliren lassen:



Abnorm erscheint nur das Verhalten der beiden Borneole gegen Phosphorpentoxyd; Isoborneol liefert damit glatt Camphen, während Borneol[2]) unter Bildung andersartiger Producte zersetzt wird. Die beiden Bornylchloride verhalten sich dagegen bei der Salzsäureabspaltung gleich.

Bei den nahen Beziehungen des Pinens zum Camphen schien es uns angezeigt, auch die Einwirkung von Brom auf Pinenhydrochlorid zu studiren. Dasselbe wird jedoch bei obigen Bedingungen nicht angegriffen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

96. W. T. Lawrence: Ueber Verbindungen der Zucker mit dem Aethylen-, Trimethylen- und Benzylmercaptan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Nach der Beobachtung von Emil Fischer[3]) verbinden sich die Aldosen unter dem Einfluss von concentrirter Salzsäure mit den einwerthigen Mercaptanen und liefern Producte, welche der Zusammensetzung nach den von Baumann entdeckten Mercaptalen der gewöhnlichen Aldehyde entsprechen. Da nun nach Fasbender[4]) die mehrwerthigen Mercaptane mit den einfachen Aldehyden ebenso leicht reagiren, so durfte man erwarten, dass sie sich auch mit den Zuckern verbinden werden.

Die nachfolgenden Versuche, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer ausführte, haben diese Erwartung sowohl für das Aethylen- wie für das Trimethylen-Mercaptan bestätigt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1894, 15. [2]) Ann. d. Chem. 230, 239.
[3]) Diese Berichte 27, 674. [4]) Diese Berichte 20, 460.

Beide vereinigen sich mit den Aldosen in molekularem Verhältniss, unter Austritt von Wasser.

Die beiden Derivate des Traubenzuckers sind mithin folgendermaassen zu formuliren:

Glucoseäthylenmercaptal, $CH_2OH(CHOH)_4CH<^{S.CH_2}_{S.CH_2}$

Glucosetrimethylenmercaptal, $CH_2OH(CHOH)_4CH<^{S.CH_2}_{S.CH_2}>CH_2$.

Diese Verbindungen unterscheiden sich von den entsprechenden Abkömmlingen der einwerthigen Mercaptane durch die viel grössere Löslichkeit in Wasser und die grössere Beständigkeit gegenüber warmen Mineralsäuren.

Dem Traubenzucker ähnlich verhalten sich alle bisher geprüften Aldosen. Die Verbindungen der Galactose, Mannose, Arabinose und Rhamnose wurden krystallisirt erhalten, während die Xylose, gerade so wie beim Aethylmercaptan, ein amorphes Product lieferte.

Im Gegensatz zu den Aldosen scheint sich die Fructose mit den zweiwerthigen Mercaptanen ebenso wenig zu verbinden, wie mit den einwerthigen.

Im Anschluss an diese Versuche, habe ich auch noch das Benzylmercaptan als Repräsentant der aromatischen Mercaptane mit den Aldosen combinirt und dabei ebenfalls eine Reihe schön krystallisirender Verbindungen gewonnen.

Glucoseäthylenmercaptal, $C_6H_{12}O_5S_2C_2H_4$.

Löst man 20 g reinen gepulverten Traubenzucker bei Zimmertemperatur in der gleichen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.19, fügt dann 11 g reines Aethylenmercaptan zu und schüttelt die nicht mischbaren Flüssigkeiten anhaltend durch einander, so beginnt nach 10—20 Minuten die Krystallisation des Mercaptals.

Dasselbe wird nach einer Stunde auf der Pumpe möglichst stark abgesaugt, und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Reinigung wurde das Product mehrmals aus heissem Alkokohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_5S_2$.

Procente:	C 37.50,	H 6.25,	S 25.00.
Gef. »	» 37.31,	» 6.18,	» 24.81.

Das Glucoseäthylenmercaptal krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln, welche bitter schmecken, geruchlos sind, und bei 143° (uncorr.) schmelzen. Es löst sich in ungefähr 3 Th. kochendem und 12 Th. Wasser von Zimmertemperatur. Aus der 10procentigen wässrigen Lösung scheidet es sich bei längerem

Stehen in schön krystallisirten Pyramiden aus. In kaltem Alkohol löst es sich recht schwer, von kochendem Alkohol verlangt es ungefähr 30 Th. zur Lösung. Ebenfalls sehr schwer löst es sich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Die für die Bestimmung des Drehungsvermögens benutzte 10.8-procentige wässrige Lösung, welche in gelinder Wärme dargestellt und rasch auf 20° gekühlt wurde, besass das spec. Gew. 1.024, und drehte im 2 dcm-Rohr im Mittel 2.405° nach links. Daraus berechnet sich die spec. Drehung

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -10.81.$$

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ergab, mit Wasser als Lösungsmittel, in einer 6.4procentigen Lösung als Molekulargewicht 245 (die Formel $C_8H_{16}O_5S_2$ verlangt 256).

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Glucoseäthylenmercaptal zum grössten Theil unter Bildung von stark riechenden Schwefelproducten.

Dagegen ist es auffallend beständig gegen warme, verdünnte Säuren. So wird es von 5procentiger Salzsäure selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nur wenig angegriffen.

Leichter wird es durch Brom gespalten. Versetzt man die warme wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von Brom, so macht sich der Geruch nach Aethylenmercaptan bemerkbar, und beim Verdampfen des Broms fällt ein bräunlich gefärbter amorpher Niederschlag aus; nur ein Mal wurde ein weisses Product erhalten, welches dem Schmelzpunkt und der Analyse nach, das von Fasbender[1]) beschriebene Diäthylentetrasulfid war. In der wässrigen Mutterlauge konnte Traubenzucker nachgewiesen werden.

Mannoseäthylenmercaptal, $C_6H_{12}O_5 . C_2H_4S_2$.

Entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die vorige Verbindung. Für die Analyse wurde das farblose, krystallisirte, ganz geruchlose Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_5S_2$.

Procente: C 37.50, H 6.25, S 25.00.
Gef. » » 37.42, » 6.32, » 25.01.

Das Mannoseäthylenmercaptal schmilzt bei 153—154° (uncorr.). Es ist etwas löslicher als das Glucosederivat und fällt aus einer 10procentigen wässrigen Lösung ebenfalls in Pyramiden aus.

Die Lösung, welche 4.89 pCt. der Substanz enthielt, und das spec. Gew. 1.018 besass, drehte bei 20° im 2 dcm-Rohr im Mittel 1.73° nach rechts.

[1]) Diese Berichte 20, 461.

Daraus berechnet sich die specifische Drehung:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +12.88.$$

Galactoseäthylenmercaptal, auf dieselbe Art dargestellt, krystallisirt nicht so leicht wie das vorhergehende aus Alkohol, und wurde meistens als Syrup erhalten; in Wasser ist es sehr löslich und schmilzt bei 149° (uncorr.).

Arabinoseäthylenmercaptal schmilzt bei 154° (uncorr.) und ist in kaltem Wasser noch löslicher als die Hexoseverbindungen; es verlangt davon nur 8 Theile.

Rhamnoseäthylenmercaptal, $CH_3 . C_5H_9O_4 . C_2H_4S_2$.

Die Verbindung wurde in der gleichen Weise dargestellt, und krystallisirt ganz farblos aus der braungefärbten Mischung von Zucker und Mercaptan. Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}S_2O_4$.

Procente:	C 40.0,	H 6.6,	S 26.6.
Gef. »	» 40.05,	» 6.59,	» 26.61.

Rhamnoseäthylenmercaptan krystallisirt aus Alkohol in feinen, geruchlosen, weissen Nadeln, die bei 169° (uncorr.) schmelzen. Es ist weniger löslich in Wasser; denn noch aus der 2procentigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in harten Pyramiden aus.

Xyloseäthylenmercaptan zeigte dieselbe Abneigung zur Krystallisation wie Xyloseäthyl- und -benzylmercaptal. Sonst war es den Derivaten der Glucose und Rhamnose durchaus ähnlich.

Glucosetrimethylenmercaptal, $C_6H_{12}O_5 . S_2C_3H_6$.

Löst man 12g reinen, gepulverten Traubenzuckers in der gleichen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) bei Zimmertemperatur, fügt dann 6g reines Trimethylenmercaptan zu und schüttelt die nicht mischbaren Flüssigkeiten anhaltend durch einander, so beginnt nach ungefähr 10 Minuten Krystallisation des Mercaptals, welches ebenso wie die Aethylenverbindung behandelt wurde. Die Ausbeute betrug 14g.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O_5S_2$.

Procente:	C 40.0,	H 6.6,	S 23.7.
Gef. »	» 40.11,	» 6.51,	» 23.62.

Das Glucosetrimethylenmercaptal krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bitter schmecken und bei 130° schmelzen. Es löst sich in ungefähr $1^1/_2$ Theilen kochenden und 9 Theilen Wassers von Zimmertemperatur. In kaltem Alkohol löst es sich recht schwer, von kochendem Alhohol verlangt es ungefähr 15 Theile. Beim Erwärmen löst es sich in kleiner Menge in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ergab, mit Wasser als Lösungsmittel, in einer 7.43procentigen Lösung als Molekulargewicht 258. (Die Formel $C_9H_{18}O_5S_2$ verlangt 270.)

Gegen Salzsäure zeigte es dasselbe Verhalten wie das Glucoseäthylenmercaptal.

Arabinosetrimethylenmercaptal, $C_5H_{10}O_4 . S_2C_3H_6$.

Entsteht unter den gleichen Bedingungen, wie die vorige Verbindung. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_4S_2$.

Procente: C 40.00, H 6.6, S 26.6.

Gef. » » 39.78, » 6.79, » 26.48.

Das Mercaptal schmeckt bitter, ist geruchlos und krystallisirt in langen Nadeln, die bei 150° (uncorr.) schmelzen.

Galactosetrimethylenmercaptal und Xylosetrimethylenmercaptal, auf dieselbe Art dargestellt, zeigten keine Neigung zur Krystallisation und wurden stets als farblose, geruchlose Syrupe erhalten.

Glucosebenzylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SCH_2C_6H_5)_2$.

Löst man 3 g reinen gepulverten Traubenzucker bei Zimmertemperatur in der gleichen Menge Salzsäure von spec. Gew. 1.19, fügt dann 3 g Benzylmercaptan zu und schüttelt anhaltend durch einander, so wird nach 1—1½ Stunden das Mercaptan völlig gelöst und bald nachher erstarrt die Masse unter gelinder Erwärmung.

Das Mercaptal wurde nach einiger Zeit auf der Pumpe abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und scharf abgepresst. Die Ausbeute entsprach nahezu der Theorie. Das Mercaptal wurde zur Reinigung mehrmals aus heissem 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}O_5S_2$.

Procente: C 58.53, H 6.35, S 15.61.

Gef. » » 58.36, » 6.32, » 15.43.

Das Glucosebenzylmercaptal krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in feinen, geruchlosen, weissen Nadeln, die etwas bitter schmecken und bei 133° (uncorr.) schmelzen. Es löst sich in ungefähr 8 Theilen kochendem Alkohol und scheidet sich beim Kühlen bald wieder ab. Von kochendem Wasser verlangt es ungefähr 50 Theile zur Lösung. In Benzol und Ligroïn fast unlöslich; dagegen löst es sich in kleinen Mengen in Chloroform und Aether.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich unter Bildung eines schwefelhaltigen Oeles. Von 5 procentiger Salzsäure wird es bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nur wenig angegriffen. Durch Brom wurde es leichter gespalten.

Galactosobenzylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SCH_2C_6H_5)_2$.

Die Verbindung wurde in der gleichen Weise wie die vorherstehenden erhalten: nur ist die Reaction binnen 10 Minuten vollendet.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{28}O_5S_2$.

Procente: C 58.53, H 6.35, S 15.61.

Gef. » » 58.28, » 6.26, » 15.32.

Galactosebenzylmercaptal schmilzt bei 130° (uncorr.) und löst sich in 6 Theilen heissem Alkohol.

Rhamnosebenzylmercaptal, $CH_3 . C_5H_9O_4 . (SCH_2C_6H_5)_2$.

Wurde in gleicher Weise erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{28}O_4S_2$.

Procente: C 60.91, H 6.6, S 16.24.

Gef. » » 61.01, » 6.54, » 16.18.

Rhamnosebenzylmercaptal schmilzt bei 125°. Es löst sich in 10 Theilen absoluten Alkohols; bei Zimmertemperatur scheidet die Lösung rhomboïde Tafeln aus.

Arabinosebenzylmercaptal, $C_5H_{10}O_4(SCH_2C_6H_5)_2$.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{24}O_4S_2$.

Procente: C 60. H 6.32, S 16.84.

Gef. » » 60.12, » 6.25, » 16.74.

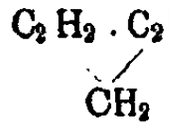
Es krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in sehr schönen langen Nadeln, die bei 144° schmelzen. Es löst sich in 8 Theilen Alkohol.

Xylosebenzylmercaptal zeigte keine Neigung zur Krystallisation.

97. G. Kraemer und A. Spilker: Ueber das Cyclopentadien im Steinkohlentheer, das Inden der Fettreihe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Kraemer.)

In dem 23. Jahrgang dieser Berichte S. 3283 findet sich bei Besprechung der im Steinkohlentheer enthaltenen Substanzen auch ein dem Inden und Fluoren verwandter Kohlenwasserstoff von der Formel



erwähnt, den wir jedoch mit einem Fragezeichen versahen, weil wir annahmen, dass es bis dahin noch nicht gelungen sei, ihn in den niedrigst siedenden Bestandtheilen des Steinkohlentheers nachzuweisen. Wir hatten damals eine schon 5 Jahr alte Arbeit von Roscoe übersehen, in welcher allerdings unter dem wenig durchsichtigen Titel »Notiz über die freiwillige Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffverbindungen« [1]) ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_5H_6 als wahrscheinliche Ursubstanz für den eingehend untersuchten Körper

[1]) Ann. d. Chem. 232, 348; auch Journ. of the chem. Soc. 47, 669.

$C_{10}H_{12}$ erwähnt war. Als dann später die HHrn. Étard und Lambert [1]) unter dem Namen Propentylen einen Körper von der Zusammensetzung C_5H_6 in den Condensationsproducten des Oelgases auffanden und beschrieben, ist von uns sogleich die Vermuthung ausgesprochen worden [2]), dass derselbe das gesuchte einfachste Inden sein müsse. Die französischen Forscher haben sich mit der Frage seiner Constitution nicht beschäftigt, dagegen aber auf den Zusammenhang mit der schon von Roscoe beschriebenen dimolekularen Verbindung desselben später hingewiesen und die wichtige Eigenschaft des letzteren, durch blosses Erhitzen in die einfache Verbindung C_5H_6 zurückzugehen, erkannt. Seine ungesättigte Natur haben sie insbesondere durch die Darstellung einer Sulfitverbindung, der sie die Formel $C_{10}H_{19}(SO_3H)_2$ ertheilten, nachgewiesen. Additionsproducte mit Brom haben sie zwar erhalten, nicht aber in einheitlichem Zustande, und deshalb nicht näher untersucht. Halogenwasserstoffadditionsproducte vermochten sie nicht darzustellen, weil der Körper angeblich damit verharze. Hieraus darf man schliessen, dass die Herren weder mit grösseren Mengen noch mit ausreichend reinem Material gearbeitet haben, da die letztere Beobachtung unzutreffend und die Angabe des Schmelzpunkts für die dimolekulare Verbindung von 8° überhaupt falsch ist. Wie schon Roscoe zeigte, schmilzt diese in Wahrheit bei 32.9°. Auch den HHrn. Étard und Lambert scheint die Arbeit Roscoe's ganz entgangen zu sein, da sie mit keinem Wort auf dieselbe Bezug nehmen.

Für uns, die wir als Ziel die Aufklärung der Constitution dieses merkwürdigen Kohlenwasserstoffs in's Auge gefasst hatten, kam es zunächst darauf an, ein Verfahren ausfindig zu machen, das erlaubte, grössere Mengen darzustellen. Als Rohmaterial dienten uns die in grosser Menge zu unserer Verfügung stehenden Vorläufe, wie sie aus dem Rohbenzol, sowie aus dem Compressionsproduct des Oelgases bei deren Verarbeitung auf Reinbenzol in den Theerproductenfabriken gewonnen werden. Die Beobachtung, dass die Siedetemperatur der Vorläufe nach längerem Stehen eine Verschiebung nach oben erfährt, hatten wir schon sehr frühzeitig gemacht, wobei wir im Laboratorium auch einmal eine Explosion von grosser Heftigkeit erlebten, die wir der plötzlich erfolgten Zersetzung solcher ungesättigten Körper zuschreiben.

Sorgfältiges Fractioniren in luftverdünntem Raum oder mit Hülfe von Wasserdampf dieser durch längeres Stehen veränderten Vorläufe führt sehr bald zum Erhalt einer ziemlich einheitlich siedenden Fraction von 160—175°. Aus dieser stellt man direct durch Erhitzen in einer mit Lebel'scher Colonne versehenen Metallblase den

[1]) Compt. rend. **112**, 945. [2]) Chem. Industrie 1892, 148.

monomolekularen Körper dar, der seiner grossen Flüchtigkeit wegen in gut gekühlter Vorlage aufgefangen werden muss. In einer 10 L-Blase lassen sich auf diese Weise Tags über mit Leichtigkeit mehrere Kilo davon erhalten, so dass die Verbindung ähnlich wie Inden und Cumaron in jeder Menge zugänglich geworden ist.

Ihrer geringen Haltbarkeit wegen ist es natürlich nicht angängig, sie als solche in den Handel zu bringen, man wird vielmehr vorziehen, dies mit der dimolekularen Verbindung zu thun, die unbegrenzt lange Zeit unverändert aufbewahrt werden kann.

Für die monomolekulare indenartige Verbindung schlagen wir auf Grund der Ergebnisse unserer Untersuchung über ihre Constitution den Namen Cyclopentadien vor, der jedenfalls bezeichnender als der Name Propentylen ist und seiner eigentlichen Natur besser Rechnung trägt.

Das Cyclopentadien siedet bei 41° (corr.) unter 760 mm Druck (Étard und Lambert geben 42.5° an), sein spec. Gew. fanden wir, wenn frisch dargestellt, bei $\frac{15^0}{15^0}$ 0.81500 und bei $\frac{18.6^0}{4^0}$ 0.80475. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen mit Alkohol, Aether, Benzol etc. in jedem Verhältniss mischbar.

Conc. Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure wirken explosionsartig unter Verkohlung bezw. Verbrennung darauf ein, verdünnte Säuren verharzen es. Das Gleiche thun gelöste Alkalien; mit alkoholischer Kalilösung geschieht dies unter sehr starker Erwärmung. Mit ammoniakalischer Silberlösung erhält man ähnlich wie mit den Aldehyden einen Silberspiegel. Chlor, Brom, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure u. a. m. werden in der Weise addirt, dass schrittweise erst die eine, dann die andere Doppelbindung zur Lösung gelangt und somit zwei Reihen Additionsproducte entstehen, die von A. Spilker näher untersucht worden sind. Dieser theilt darüber Folgendes mit:

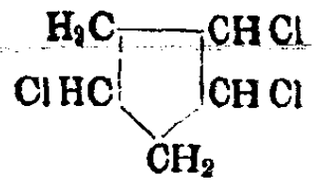
»Das Monochlorcyclopenten«, C_5H_7Cl, bildet sich leicht und glatt durch Einleiten von trockner Salzsäure in das Cyclopentadien oder eine Verdünnung desselben mit Chloroform oder Benzin bei möglichst niederer Temperatur bis zur Sättigung. Durch Fractioniren im luftverdünnten Raum reinigt man das Product, das bei einem Druck von 40 mm bei 50° siedet, eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. $\frac{15^0}{15^0} = 1.0571$ bildet und sich beim Aufbewahren, auch unter Ausschluss von Luft und Licht, bald unter Abspaltung von Salzsäure und Verharzung zersetzt. Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken unter explosionsartiger Heftigkeit darauf ein. Mit Basen, auch Soda, ja schon mit Wasser reagirt der Körper leicht. Chlorbestimmungen nach Carius ergaben:

Analyse: Ber. für C_5H_7Cl.

Procente: Cl 34.63.

Gef. » » 33.40, 33.50, 34.06, 34.07.

Das Trichlorcyclopentan, $C_5H_7Cl_3$, erhält man durch Einwirkung von Chlor auf den vorhergehenden Körper bei niederer Temperatur als einziges Additionsproduct. Durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Fractioniren lässt sich die Verbindung leicht völlig rein erhalten. Sie siedet unter gewöhnlichem Druck bei 195—197° und bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.3695 bei 20° gegen Wasser von 4°; sie ist mit Alkohol, Benzol u. s. w. mischbar, in Wasser dagegen unlöslich, aber mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Da sie nach der Formel



ein ringförmiges Gebilde mit lauter einfachen Kohlenstoffbindungen darstellt, war zu erwarten, dass sie besonders gegen Säuren sehr widerstandsfähig ist. In der That lässt sich das Trichlorcyclopentan mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in der Kälte zusammenbringen, ohne irgendwelche Veränderung zu erleiden. Basen wirken langsam ein, indem Chlor, beziehungsweise Chlorwasserstoff austritt.

Analyse: Ber. für $C_5H_7Cl_3$:

Procente: Cl 61.37.

Gef. (nach Carius) » » 60.92, 61.15, 61.67.

Tetrachlorcyclopentan, $C_5H_6Cl_4$. Leitet man trocknes Chlor bei möglichst niederer Temperatur (ca. —15°) in eine Verdünnung von Cyclopentadien mit Chloroform, bis freies Chlor in der Flüssigkeit nachweisbar ist, so werden zunächst zwei, dann 4 Atome Chlor addirt. Das Endproduct lässt sich durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Fractioniren unter Luftverdünnung reinigen, es stellt dann eine stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit dar, die mit Alkohol, Benzol u. dergl. mischbar, in Wasser unlöslich ist.

Das spec. Gew. des Tetrachlorcyclopentans beträgt bei 15° = 1.423, sein Siedepunkt liegt bei

15 mm Druck . . . 94°,

25 » » . . . 103°.

Gegen Reagentien verhält es sich wie das Trichlorcyclopentan.

Analyse: Ber. für $C_5H_6Cl_4$.

Procente: Cl 68.27.

Gef. (nach Carius) » » 67.68.

Dibromcyclopenten, $C_5H_6Br_2$, war das erste krystallinische Product, das aus dem Cyclopentadien erhalten wurde, als dasselbe

mit der berechneten Menge Brom vereinigt wurde. Beide Reagentien sind vorher mit ihrem doppelten Gewicht Petroläther zu verdünnen und die Bromlösung muss langsam unter lebhaftem Umschwenken in die stark gekühlte Cyclopentadien-Lösung eintropfen. Am besten arbeitet man bei einer Temperatur von -15^0 bis -20^0. Das Product scheidet sich dann sogleich in reinem Zustande in nadelförmigen Krystallen aus, die sofort von der Flüssigkeit zu trennen und mit Benzin zu waschen sind. Aus Benzin lässt sich das Dibromcyclopenten umkrystallisiren und bildet dann farblose, säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt $45-46^0$. In Benzol und Chloroform sind sie leicht löslich, mit Alkohol und Wasser, sowie beim Aufbewahren für sich zersetzen sie sich bald. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Basen reagirt der Körper heftig. Mit Ammoniak, Aminen u. dergl. entstehen unter Harzbildung Basen. Brom und Chlor werden leicht addirt.

Analyse: Ber. für $C_5H_6Br_2$.

Procente: Br 70.80.

Gef. (nach Carius) » » 71.08, 70.91.

Tetrabromcyclopentan, $C_5H_6Br_4$. Das Dibromcyclopenten addirt mit Leichtigkeit in Chloroformlösung zwei weitere Atome Brom an. Einfacher stellt man das so entstehende Tetrabromid direct aus dem Cyclopentadien dar, indem man dieses mit der für 4 Atome berechneten Menge Brom unter den bei dem Dibromid angegebenen Vorsichtsmaassregeln vereinigt. Das anfangs auskrystallisirte Dibromid verflüssigt sich bei weiterem Bromzusatz. Durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Fractioniren im Vacuum wird die entstehende Verbindung gereinigt. Man erhält sie so als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 2.5224 bei $\frac{15^0}{4^0}$, die in ihren Eigenschaften dem Tetrachloride gleicht, aber nur im Vacuum unzersetzt destillirbar ist.«

Analyse: Ber. für $C_5H_6Br_4$.

Procente: Br 82.90.

Gef. (nach Carius) » » 82.37, 82.81.

Bei all den vorstehend angeführten Verbindungen, bei denen an das Cyclopentadien vier Atome Halogen oder drei Halogen und ein Wasserstoff eingetreten sind, lassen sich selbst bei erhöhter Temperatur weitere Mengen Brom oder Chlor nicht addiren.

So z. B. wurde das Tetrabromid, mit der Hälfte seines Gewichtes Brom gemischt, längere Zeit auf ca. 50^0 erwärmt. Nach dem Waschen mit schwacher Sodalösung konnte fast das ganze Tetrabromid unverändert wiedergewonnen werden.

Durch das Trichlorcyclopentan wurde längere Zeit bei Zimmertemperatur ein Chlorstrom geleitet, doch war kein Chlor aufgenommen

worden. Bei 100° wurde wohl etwas Chlor gebunden, aber nur unter gleichzeitiger Entwicklung von Salzsäure, d. h. es war eine geringe Substitution eingetreten.

Bemerkenswerth ist auch der schon erwähnte Unterschied in der grossen Empfindlichkeit des Cyclopentadiens und seiner Disubstitutionsproducte gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure sowie gegen Oxydationsmittel, während die Tetrasubstitutionsproducte dagegen fast unempfindlich erscheinen, denn selbst Permanganatlösung bleibt in der Kälte dem Trichlorcyclopentan gegenüber längere Zeit unverändert.

Alle diese Erfahrungen beweisen wohl unwiderleglich, dass dem Cyclopentadien die ihm zugeschriebene Constitution zukommt; einen weiteren Beweis verschafften wir uns in der Bestimmung des Molekularbrechungsvermögens, zu welchem unser Präsident, Hr. Landolt, bereitwilligst seine Apparate und in liebenswürdigster Weise auch seine freundliche Beihülfe zur Verfügung gestellt hat, wofür wir ihm an dieser Stelle verbindlichst danken möchten.

Man fand den Brechungscoëfficienten bei 18.6° = 1.4446 während das specifische Gewicht bei der gleichen Temperatur 0.80475 ist. Nach der Formel $M\frac{n-1}{d}$ berechnet sich daraus das Molekularbrechungsvermögen = 36.45, während der Formel C_5H_6 mit zwei Doppelbindungen zwischen je 2 Kohlenstoffatomen 36.04 entsprechen würde und drei Doppelbindungen die Zahl 38.04 ergeben müssten.

Der Reduction des Cyclopentadiens zu Cyclopenten bezw. Pentan haben sich bis jetzt noch Schwierigkeiten entgegengestellt. Die Empfindlichkeit des Kohlenwasserstoffs gegen alle gebräuchlichen Reagentien liess auf directem Wege gar nicht zum Ziele gelangen, und die mit seinen Halogenverbindungen, zumal mit der stabilsten derselben, dem Trichlorcyclopenten, $C_5H_7Cl_3$, ausgeführten Reductionsversuche sind nicht einwandsfrei genug verlaufen, als dass sie zu weiteren Schlüssen berechtigen könnten.

Als 100 g der vorgenannten Verbindung in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure vorsichtig reducirt wurden, erhielt man nur 3 ccm eines niedrig siedenden chlorfreien Oels, vermuthlich C_5H_{10}. Sicheres darüber hat noch nicht festgestellt werden können.

Das Trichlorcyclopentan und besonders das Monochlorcyclopenten laden zu mancherlei weiteren Versuchen ein, da sie mit Ammoniak und allen primären und secundären Basen leicht reagiren. Aus dem letzteren erhält man mit Ammoniak in wässriger Lösung eine ungesättigte Base, einen ungesättigten Alkohol und eine hochmolekulare gummiartige chlorfreie Verbindung, welche Producte sämmtlich noch weiterer Feststellung bedürfen. Die Base ist eine Amidobase, da sie die Senfölreaction giebt, es liegt also wahrscheinlich Amidocyclopenten

vor. Sie siedet etwas über 100° (ca. 102—104°), ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, zieht Kohlensäure aus der Luft an und ähnelt in ihrem Geruch dem Amylamin. Ihre Salze sind leicht löslich. Das Platindoppelsalz gab:

Analyse: Ber. für $(C_5H_7NH_3Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 33.59.

Gef. » » 33.60.

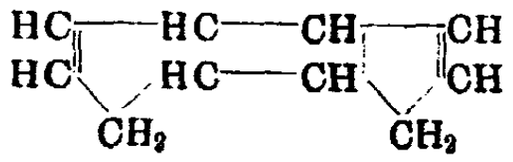
Das interessanteste Verhalten des Cyclopentadiens ist der leichte und ganz spontan stattfindende Uebergang in die dimolekulare Verbindung $C_{10}H_{12}$, deren Zusammensetzung und Molekulargrösse schon von Roscoe und Étard und Lambert bestimmt wurde. Von uns wurden nochmals zwei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen ausgeführt mit folgendem Ergebniss:

Ber. Procente: C 90.91, H 9.09.

Gef. » » 90.30, 91.01, » 9.14, 9.34.

Das spec. Gew. fanden wir bei 33° gegen Wasser von 4° = 0.9766, den Erstarrungspunkt = 32.5°, den Siedepunkt bei 760 mm bei ca. 170° (unter theilweisem Uebergang in C_5H_6), bei 55 mm = 95 mm und bei 35 mm = 88° unzersetzt.

Man darf annehmen, dass die Verbindung unter Lösung je einer Doppelbindung von zwei Mol. Cyclopentadien zu stande kommt und ihr deshalb die Constitutionsformel



zugeschrieben werden muss.

Die Annahme dieser Formel wird besonders gestützt durch die Bestimmung des Molekularbrechungsvermögens, die wir ebenfalls der Güte des Hrn. Landolt verdanken. Bei 35° wurde der Brechungscoëfficient zu 1.5050 und das spec. Gewicht $\frac{35^0}{4^0} = 0.9756$ gefunden, woraus sich $M\frac{n-1}{d} = 68.44$ ergiebt. $C_{10}H_{12}$ mit zwei Doppelbindungen lässt 68.1 erwarten.

Auch bei dem Dicyclopentadien gelang die Reduction mit Alkohol und Natrium bis jetzt nicht, doch trat hier im Gegensatz zum einfachen Cyclopentadien keine Verharzung ein, die Substanz erlitt vielmehr kaum eine Veränderung.

An Derivaten wurden bis jetzt nur das Nitrosochlorid und das Nitrosat dargestellt.

Das erstere bildet sich ausserordentlich leicht und zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit und Haltbarkeit aus. Es schmilzt bei 182° und bildet ein weisses krystallinisches Pulver. Man stellt es am besten dar, indem man zu einem Gemisch von Dicyclopentadien und

Amylnitrit in äquimolekularen Mengen, verdünnt mit dem gleichen Volumen Eisessig, langsam unter guter Kühlung Salzsäure in 10 proc. alkoholischer Lösung in geringem Ueberschuss hinzufügt. Das nach einiger Zeit bei Zimmertemperatur ausgeschiedene Product reinigt man durch Auswaschen mit Alkohol oder Umkrystallisiren aus siedendem Toluol oder Chloroform.

Selbst in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol ist dieses Nitrosochlorid sehr schwer löslich, etwas leichter in siedendem Chloroform. Eine Chlorbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NOCl$.

Procente: Cl 18.60.

Gef. » » 17.87.

Mit organischen Basen reagirt dieses Nitrosochlorid wie die Nitrosochloride der Terpene, besonders leicht und glatt mit Piperidin. Die entstehende Base krystallisirt sehr schön und schmilzt bei 160°. Eine nähere Untersuchung derselben steht noch aus.

Das Nitrosat des Dicyclopentadiens entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung desselben in Chloroform bei —15°. Der entstehende Körper bildet glasglänzende Prismen, die bis jetzt nicht weiter untersucht wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt um 155°.

Von Halogenen werden zwei Moleküle addirt, die resultirenden Producte sind jedoch, wie schon Roscoe gefunden, nur wenig haltbar, offenbar weil das Doppelmolekül die starke Belastung nicht verträgt. Kaliumpermanganatlösung wird von der Verbindung wegen der beiden noch vorhandenen Doppelbindungen äusserst leicht schon in der Kälte reducirt. Die dabei sich bildenden Oxydationsproducte bedürfen gleichfalls noch der weiteren Untersuchung.

Die Substanz wird, wie schon gesagt, durch Erhitzen auf bezw. über ihren Siedepunkt hinaus in zwei Mol. Cyclopentadien zerlegt, wobei jedoch ca. 10 pCt. in eine noch höher molekulare Verbindung von butterartiger Consistenz übergehen, welche gleichfalls schon von Roscoe beobachtet worden und voraussichtlich von gleicher Zusammensetzung wie die mono- und dimolekulare Verbindung ist.

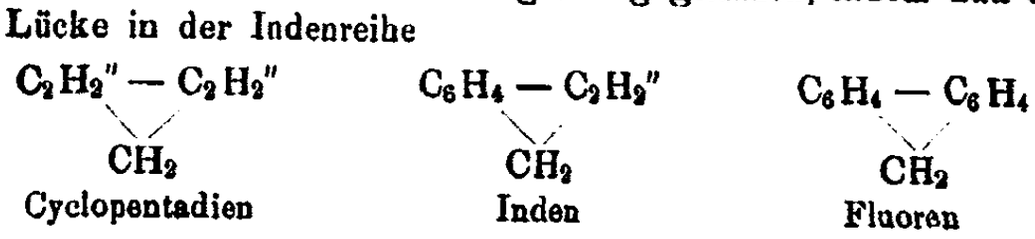
Das Verhalten des Cyclopentadiens und seiner Polymeren erinnert an das Verhalten des Styrols und Metastyrols, wenn auch die Rückbildung dieses letzteren in Styrol keineswegs ebenso glatt verläuft und nach unseren Erfahrungen mit sehr viel mehr Substanzverlust verknüpft ist, als nach den diesbezüglichen Literaturangaben erwartet werden sollte. Noch viel mehr ähnelt das Cyclopentadien dem Inden. Auch von diesem ist ein Polymeres bekannt, wenn auch nicht das dimolekulare, welches letztere sich aber wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit noch in gewissen hochsiedenden Fractionen der Benzolrückstände vorfinden wird, die z. Z. bei uns untersucht werden. Solche dimolekularen, leicht rückspaltbaren Verbindungen von inden-

und cumaronartiger Constitution sind offenbar sehr verbreitet und werden sicher noch in grosser Zahl in den Producten pyrogener Zersetzung, sowie in solchen, welche bei niedriger Temperatur unter Druck entstehen, aufgefunden werden.

Es ist z. B. nicht unwahrscheinlich, dass auch in den hochsiedenden Petroleumfractionen derartige Körper angetroffen werden und dass der zumal in Nord-Amerika und Russland geübte sogenannte Cracking-Process, der die Spaltung der schwerer verwerthbaren hochsiedenden Bestandtheile des Erdöls in niedriger siedende Leuchtöle bezweckt, zum kleinen Theil auch auf die Umwandlung derartiger polymolekularer in monomolekulare Verbindungen basirt.

Schliesslich sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass unserer Meinung nach die Producte der pyrogenen Zersetzung vorzugsweise secundäre Rückbildungen aus den ursprünglich einfachen Spaltungsproducten sind. Methan, Aethylen, Acetylen, Formaldehyd, Ammoniak u. a. m. fügen sich zu poly- vorzugsweise trimolekularen Verbindungen theilweise unter Wasserstoffaustritt zusammen, welche dann in einer gewissen Gesetzmässigkeit unter weiterer Wasserstoffabspaltung zur Entstehung höhermolekularer Gebilde Anlass geben. So nur erklärt sich im Steinkohlentheer die Anwesenheit aller dieser durch den schrittweisen Austausch eines oder mehrerer Acetylen- gegen Phenylenmoleküle entstehenden Körperreihen, auf welche wir in unseren Abhandlungen des Oefteren hingewiesen haben.

Mit dem Nachweis der Constitution des Cyclopentadiens haben diese wieder eine willkommene Ergänzung gefunden, indem nun auch die Lücke in der Indenreihe

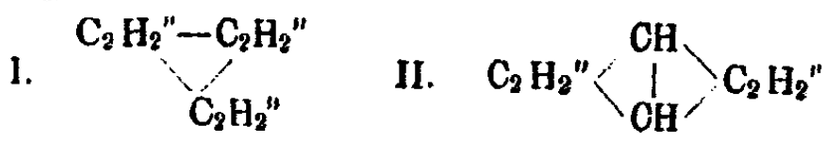


Cyclopentadien Inden Fluoren

definitiv ausgefüllt ist, vergl. diese Berichte 28, 82.

Die in jener Abhandlung gewählten Formelbilder zeigen, das wir, ausgehend von der Thatsache der Existenz des Phenanthrens und Anthracens auch die eines zweiten Benzols für möglich halten und danach suchen.

Welches von den beiden möglichen Benzolen, entsprechend den Formelbildern



das uns gegenwärtig allein bekannte Benzol ist, lässt sich mit Sicherheit noch immer nicht entscheiden. Das Benzol nach der Formel I. würde das labilere sein müssen, und es wird deshalb auch leicht in das andere übergehen. Wie mit dieser Annahme das Verhalten des

analog gelagerten Phenanthrens gegenüber dem des Anthracens in Einklang zu bringen ist, kann ohne weiteres nicht gesagt werden. Anscheinend ist das erstere sogar stabiler, da es nicht wie das Anthracen polymerisirt. Gewissen Reagentien gegenüber erscheint es freilich mehr als das schwächere und leichter zersprengbare Molekül.

Auffallend ist ferner, dass der Fünfring des Cyclopentadiens so ausserordentlich labil ist, obwohl in ihm an die Stelle des Acetylens im Sechsring das nach allgemeiner Annahme weit weniger labile Methen getreten ist.

Alle solche Fragen werden aus dem eingehenden Studium dieser und ähnlich übersichtlich wie das Cyclopentadien construirter Verbindungen eine weitere Klärung erfahren, und so soll es auch fernerhin unser Streben sein, das Gebiet der pyrogenen Spaltungen und Verbindungen zu durchforschen, um möglichst viele derartige Körper der wissenschaftlichen Welt zugänglich zu machen.

Dass auf diesem Gebiete noch immer Früchte zu pflücken sind, bedarf kaum des Nachweises; man denke nur daran, dass u. A. über die im Steinkohlentheer enthaltenen, der reducirenden Wirkung des freien Wasserstoffs ihre Existenz verdankenden Hydroverbindungen einstweilen nur wenig bekannt ist. Uns gelang es bis jetzt wenigstens schon, das Hydrinden, das Tetrahydronaphtalin und das Hydroacridin aufzufinden und in einigen Mengen abzuscheiden und behalten wir uns noch Mittheilung darüber, wie diese Substanzen gewonnen werden, vor.

Erkner, Laboratorium der Theerproductenfabrik.

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

Sitzung vom 9. März 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Lockemann, G., Heidelberg;
Minguin, N. J., } Nancy;
Guyot, A., }
Wahl, A., Manchester;
Tacke, Dr. B., Bremen;
Geier, Dr. J., Worms;
Voswinkel, Dr. H., Berlin;
Naphtali, M., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Stade, Georg, P. O. Box 176, Barbados, Br. West Indies (durch E. von Lippmann und F. Tiemann);
Foucar, Georg, Arcisstr. 1, München (durch J. Thiele und W. Königs);
Metzner, Herm., Ankerstr. 8, } Halle a. S. (durch
Hobohm, Karl, Wuchererstr. 17, } J. Volhard und D.
Knötsch, Arthur, Kl. Sandberg 5, } Vorländer);
Rüdel, Dr. Fritz, Teichgraben 3, Jena (durch C. Erbstein und P. Rabe);
Schnell, Dr. Ludwig, Untere Donaustr. 33, Wien II (durch V. Meyer und M. von Recklinghausen);
Heberlein, Georg, Wattwyl, Schweiz (durch E. Noelting und H. Rupe);
Balachowsky, Dimitry, Borsigstr. 28 II Berlin N (durch C. D. Harries und W. Traube);

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

98. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss normaler Diazometallsalze.

[XXVI. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 6. März.)

Eine Reihe von Thatsachen, welche Hr. Hantzsch im Verlauf des letzten Sommers [1]) mittheilte, hat — obwohl die sterische Deutung der Isomerie der Diazometallsalze nicht nothwendig fordernd — dennoch Manchen, z. B. auch mich, zu Gunsten der räumlichen Interpretation eingenommen. Auf Grund früherer Erfahrungen hielt ich es indess für nicht überflüssig, jene Hantzsch'schen Resultate einer Nachprüfung zu unterziehen. Das Ergebniss derselben ist folgendes:

Sämmtliche, oben bezeichnete Angaben von Hrn. Hantzsch sind auf fehlerhafte Versuche zurückzuführen und aus der Literatur zu streichen. Ich brauche nicht hinzuzufügen, dass auch die zu Gunsten der sterischen Hypothese von Hrn. Hantzsch gezogenen Schlussfolgerungen in Wegfall kommen, auch wenn sie mit geringerer Bestimmtheit ausgesprochen worden wären.

Der experimentellen Beweisführung schicke ich folgende Bemerkung voraus: Bei der ersten Wiederholung jener Versuche misstraute ich zunächst meinem Ergebniss, da ich es für sehr unwahrscheinlich hielt, dass sich Hr. Hantzsch in so wichtigen Fragen (er zieht aus seinen Resultaten die weitgehendsten theoretischen Folgerungen) so grob getäuscht haben sollte. Ich wiederholte die Versuche daher ein zweites, ein drittes Mal, die meisten sogar noch sehr viel öfter — immer dasselbe Ergebniss; dasselbe änderte sich auch dann nicht, als die Experimente von unbetheiligten, mit der Sachlage nicht vertrauten, also vorurtheilslosen Personen angestellt wurden.

Zur Orientirung des Lesers erinnere ich daran, dass Hr. Hantzsch die Diazometallsalze für stereomere Hydroxylaminderivate erklärt:

$$\underset{\text{(normales Salz)}}{\mathrm{R.N(\ddot{}){=}NOK}} \qquad \underset{\text{(Isosalz)},}{\mathrm{R.N(\ddot{}){=}N.OK}}$$

während ich nach wie vor geneigt bin, die normalen für Derivate des Ammoniumhydroxyds, die Isosalze für Hydroxylaminabkömmlinge zu halten:

$$\mathrm{R.\overset{OK}{N}{:}N} \qquad \mathrm{R{:}N{:}N.OK.}$$

[1]) Diese Berichte 28, 1734 und 2002.

I.

Hr. Hantzsch sagt (S. 2010):

Fügt man einer bei 0° bereiteten wässrigen Lösung von Diazosulfanilsäure von bekanntem Gehalt etwas weniger als 1 Aequivalent einer Baryt- (oder Alkali-)Lösung hinzu, so wird die neutral reagirende Lösung der Säure stark alkalisch, um aber allmählich nach einigen Stunden, zwar unter Dunkelfärbung, aber ohne bei 0° eine Spur N zu entwickeln und ohne eine Abschwächung des Kupplungsvermögen zu zeigen, also ohne den Diazocomplex als solchen zu verändern oder zu zerstören, wieder völlig neutral gegen Curcuma zu reagiren

Die anliegende Tabelle I, zeigt, wie sich eine mit einem Aequivalent Alkali versetzte Diazosulfanilsäurelösung in Wahrheit verhält.

Die Lösung, welche bis zum Neutralwerden nach Hrn. Hantzsch »bei 0° keine Spur N entwickelt«, entbindet, wie man aus der Tabelle ersieht, unter allen Umständen erhebliche Mengen Gas. Alle tabellarisch verzeichneten Versuche wurden mit dem Lunge'schen Nitrometer ausgeführt. Die in verschiedenen Fällen gefundenen Volumina weichen sehr erheblich von einander ab, selbst wenn die Temperatur der Lösung genau auf 0° gehalten wird; ein Mal, weil die Concentration der Lösung von Einfluss ist; vor Allem aber, weil der »Neutralitätspunkt« eine in hohem Maasse von zufälligen Versuchsbedingungen abhängige Zahl ist [1]). Man findet ihn mittels des von Hrn. Hantzsch benutzten, hier unzweckmässigen Curcuma zu andrer Zeit als mittels Lacmuspapier und selbst mit diesem sehr verschieden, je nachdem dasselbe mehr oder weniger empfindlich ist. Unter allen Umständen aber ist, worauf es hier nur ankommt, die bis zum Eintritt des Neutralitätspunkts zu beobachtende Gasentwickelung eine nicht zu übersehende; Hrn. Hantzsch's (S. 2011 sogar zahlenmässig belegte) Angabe »es entwickle sich keine Spur«, kann ich nur darauf zurückführen, dass er sich bei seinen Versuchen niemals eines gasometrischen Apparates bedient hat.

Ferner soll die anfangs stark alkalische Lösung nach Hrn. Hantzsch neutral werden »ohne Abschwächung des Kupplungsvermögens«. Dass

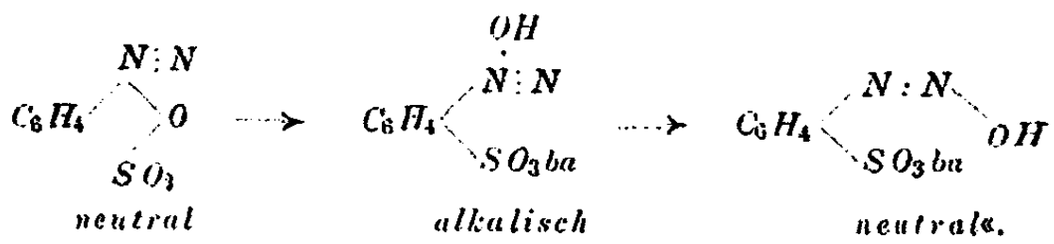
[1]) Die Zeit, welche die zunächst stark alkalische Flüssigkeit bei 0° brauchte, um neutral zu werden, betrug bei Benutzung von empfindlichem Lacmuspapier (je nach der Concentration) 20 — 30 Stunden, öfters noch viel mehr — bei Verwendung von erheblich weniger empfindlichem Papier betrug sie 6—10 Stunden. Daher waren auch die während dieser Zeit entwickelten Gasmengen — zwar immer erheblich — aber sehr wechselnde. Da die Neutralität nur sehr allmählich eintritt und verschwindet, ist es überhaupt schwer, einen scharf bestimmbaren, unter allen Umständen gleichen »Neutralisationspunkt« zu treffen; schon aus diesem Grunde müssen die Stickstoffmengen bei verschiedenen Versuchen verschieden ausfallen.

diese Behauptung unmöglich richtig sein kann, geht schon aus der von mir nachgewiesenen Thatsache der Gasentwickelung hervor. Ich habe mich ausserdem in jedem einzelnen Fall durch (mit blossem Auge angestellte) colorimetrische Versuche auf's Bestimmteste überzeugt, dass die neutral gewordene Flüssigkeit unverkennbar weniger intensiv kuppelt wie die ursprüngliche, alkalisch reagirende. Ein auswärtiger Fachgenosse hat die Erscheinung ausserdem in einem speciellen Fall titrimetrisch verfolgt und constatirt, dass während des Neutralwerdens das Kupplungsvermögen um annähernd 19 pCt. abnahm.

Hrn. Hantzsch's falsche Angabe ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass er mit der neutral gewordenen Lösung noch kräftige Azofärbungen erzielte und daraufhin behauptete, »das Kupplungsvermögen hätte nicht abgenommen«.

Hr. Hantzsch fährt dann (S. 2010) fort:

»*Diese Erscheinung (das allmähliche Neutralwerden der alkalischen Lösung ohne Gasentwickelung und ohne Einbusse an Kupplungsvermögen) kann nicht anders als so gedeutet werden: die Diazoniumsulfanilsäure liefert mit 1 Aequivalent Base zuerst ein Salz, welches die nunmehr freie Diazoniumgruppe enthält und deshalb stark alkalisch reagirt. Die allmähliche Umwandlung in ein neutral reagirendes Salz . . . ohne Verschwinden des Diazocomplexes bedeutet, dass sich die alkali-ähnlich alkalische Diazoniumgruppe allmählich zu der neutral reagirenden Syndiazogruppe isomerisirt:*



Diese Behauptungen hätte Hr. Hantzsch voraussichtlich nicht ausgesprochen, wenn er seine neutral reagirende Lösung von »Synhydroxyd« länger beobachtet hätte; dann würde er nämlich gefunden haben, dass die anfangs alkalische, dann neutrale Flüssigkeit bei weiterem Stehen deutlich saure Reaction annimmt. Es findet also Zersetzung unter Bildung von Säuren statt; dass es sich nicht lediglich um einen einfachen »Isomerisations«vorgang handelt, ersieht man schon aus der dunkeln, schwarzbraunen Farbe, welche die allmählich neutral gewordene Flüssigkeit zeigt.

Man kann die thatsächlich stattfindenden Erscheinungen, welche nach Hrn. Hantzsch »nicht anders gedeutet werden können«, als dass sich das alkalische Diazoniumhydroxyd »zur neutral reagirenden Syndiazogruppe isomerisirt«, auf folgende einfache Weise interpretiren: Die mit einem Aequivalent Natron versetzte Diazosulfanilsäurelösung enthält — in Uebereinstimmung mit meinen früher entwickelten und nun

auch von Hrn. Hantzsch angenommenen Ansichten — das stark alkalisch reagirende, primäre Diazosulfon[1]):

$$C_6H_4<\begin{matrix}N:N\\ \cdot\\ SO_3\end{matrix} + NaOH = C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ \cdot\\ N:N\\ SO_3Na.\end{matrix}$$

Dieses freie Diazoniumhydroxyd zersetzt sich — wie von vorn-herein zu erwarten war — allmählich, selbstverständlich unter Einbusse der alkalischen Reaction; diese Zersetzung — kenntlich an der von Hrn. Hantzsch geleugneten Gasentwicklung und an der braun-schwarzen Farbe, welche die anfangs citronengelbe Farbe der Lösung im Verlauf des Neutralwerdens annimmt — führt zur Entstehung von Säuren, welche das Natrium des primären Salzes unter Bildung von freier Diazosulfanilsäure neutralisiren. Die Lösung wird daher allmählich neutral, kuppelt aber gleichwohl noch stark, wenn auch nachweislich schwächer wie im Anfang. Bei noch längerem Stehen tritt in Folge fortschreitender Zersetzung freie Säure auf, mittels Reagenzpapier deutlich nachweisbar. Zu der nach Herrn Hantzsch unumgänglichen Annahme der Bildung eines »Syndiazo-hydroxyds« geben die thatsächlich zu beobachtenden Erscheinungen nicht die geringste Veranlassung.

Das allmähliche Verschwinden der Alkalität (ohne gleichzeitiges Verschwinden des Kupplungsvermögens) liesse sich übrigens zu-gleich noch auf andere Ursachen zurückführen; es könnte sich eins der kürzlich von mir beschriebenen gelben Diazoniumoxyde oder auch eine Bisdiazoamidoverbindung bilden, beide geben bekanntlich mit alkalischen Phenollösungen Azofärbungen. Mit Rücksicht auf diese Erklärungsversuche erwähne ich, dass die farblose Diazosulfanilsäure-lösung (wie auch Hr. H. angiebt) citronengelb wird, sobald sie mit einem Aequivalent Natron versetzt ist, sich aber auf Salzsäurezusatz momentan (bis auf einen schwach gelblichen Schein) entfärbt, um beim Hinzufügen von etwas Alkali die frühere Gelbfärbung wieder anzunehmen.

---

[1]) Was für Vorgänge in der allmählich neutral werdenden Lösung $\left(C_6H_4<\begin{matrix}SO_3\\ N_2\end{matrix}> + 1NaOH\right)$ in Wirklichkeit stattfinden, dürfte schwer festzu-stellen sein; ich habe im Text nur deshalb einige Möglichkeiten erörtert, um zu beweisen, wieviel andere Annahmen als die nach Hrn. Hantzsch einzig zulässige zur Verfügung sind. Ich glaube nicht einmal, dass in der frisch bereiteten Lösung lediglich das primäre Salz $C_6H_4<\begin{matrix}SO_3Na\\ N:N\\ \cdot\\ OH\end{matrix}$ vorhanden ist; dasselbe wird sich vermuthlich theilweis in ein Gemisch von Diazosulfanilsäure und Dinatriumsalz verwandeln, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen allen Dreien herstellt.

Leitet man während der ganzen Zeit, welche die alkalische Flüssigkeit erfordert, um neutral zu werden, einen Luftstrom durch die Lösung (bei 0°), so kann man sich überzeugen, dass auch salpetrige Säure gebildet wird; freilich nur in minimaler, kaum nennenswerther Menge. Beträchtlicher entsteht sie, wenn die Lösung allmählich sauer wird.

II.

Hr. Hantzsch fährt (S. 2010) fort:

»*Weiterhin enbindet die so erhaltene neutrale Lösung (welche das »Synhydrat«* $C_6H_4<^{N:N}_{SO_3ba}>OH$ *enthalten soll) langsam, aber vollständig die dem zugefügten Baryt genau entsprechende Menge Stickstoff, während sowohl die Lösung der freien Diazosäure als auch die Lösung in überschüssigem Baryt (bezw. 2 Aeq. Natronlauge) unter denselben Bedingungen nicht merkliche Mengen von Stickstoff in Freiheit setzt. Dies bestätigt die früher von Hantzsch behauptete Thatsache: Nicht die Verbindung vom Diazoniumtypus, sondern die vom Syndiazotypus zerfällt direct im Sinn der typischen Diazospaltung:*

$$SO_3Na.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{N} \\ HO.\overset{\cdot\cdot}{N} \rightarrow SO_3Na.C_6H_4.OH + \overset{\cdot\cdot}{N} \\ \overset{\cdot\cdot}{N}$$

und zwar wie zu erwarten spontan nur in Form des freien Syndiazohydrats.«

Wie Hr. Hantzsch zu dieser Behauptung einer quantitativen Stickstoffabspaltung gelangt ist, welche auf der folgenden Seite zahlenmässig belegt wird[1]), verstehe ich nicht. Dass sie falsch sein muss, ergiebt sich schon aus dem soeben geführten Nachweis, dass die alkalisch reagirende Lösung ($C_6H_4<^{N_2}_{SO_3}> + 1\,NaOH$) bis zum Neutralwerden beträchtliche Mengen Stickstoff entwickelt; es ist also unmöglich, dass die »dem zugefügten Baryt genau entsprechende Menge« aus der neutral gewordenen Lösung entbunden wird. Aber selbst die Differenz von diesem und dem während des Neutralwerdens der Flüssigkeit entbundenen wird nicht einmal entwickelt! vielmehr bleibt ein sehr erheblicher Theil des Stickstoffs (s. später) in Form von Stickstoffverbindungen in der selbst bis zum Kochen erhitzten Lösung zurück. (Hr. Hantzsch will ihn »bei Sonnenwärme« quantitativ entwickelt haben.)

---

[1]) S. 2011: »Die bei 0° neutral gewordene und unveränderliche Lösung entwickelte im geeignet modificirten Apparat bei Sonnenwärme (!) unter völligem Wasserverschluss erst ziemlich rasch, alsdann nur noch langsam und nach 3 Tagen gar nicht mehr Stickstoff. Erhalten 16.2 pCt.; auf die angewandte Barytmenge berechnet 15.2 pCt. Also unzweideutiger Hinweis auf den spontanen Zerfall des Salzes $C_6H_4<^{N_2OH}_{SO_3ba}$.«

Die Tabelle I zeigt, dass statt der von Hrn. Hantzsch behaupteten 100 pCt. bei 5 verschiedenen Versuchen, entbunden wurden: 28, 17, 36, 24, 48 pCt. Also niemals auch nur annähernd die theoretische Zahl. Die starken Schwankungen erklären sich auf die oben besprochene Weise; die Lösung wird sehr allmählich neutral und bleibt sehr viele Stunden in diesem Zustand; der Zeitpunkt, zu welchem die nitrometrische Analyse[1]) begann, entsprach daher bei den verschiedenen Versuchen sehr verschiedenen Stadien der Zersetzung; bei manchen hatten sich bereits vorher beträchtliche Mengen Gas entwickelt, bei anderen weniger grosse Mengen.

Columne XIV lässt ersehen, dass die (zuletzt sogar auf 100° erhitzte) Lösung in allen Fällen Stickstoff enthielt, welcher bei Versuch 10 und 15 quantitativ bestimmt wurde. Fast die gesammte, überhaupt entwickelbare Menge entweicht schon bei 30—35°; was später nachfolgt, ist gering.

In zwei Versuchen, (10 und 15, s. Tabelle) wurde das Schicksal des Stickstoffs, welcher in der mit 1 Aequivalent Natron versetzten Diazosulfanilsäurelösung enthalten ist, zuerst gasometrisch, dann elementaranalytisch verfolgt: die Flüssigkeit, im Nitrometer zunächst bei 0° bis zum Neutralwerden aufbewahrt, dann auf 30—35°, zum Schluss auf 100° erwärmt, entwickelte hierbei insgesammt 76 bezw. 78 pCt. (Versuch 10 bezw. 15); darauf wurde die Lösung zur Trockne gebracht und der Stickstoffgehalt nach Dumas ermittelt; er ergab sich in beiden Fällen zu 20 pCt. Es wurden also insgesammt 96 bezw. 98 pCt. statt 100 gefunden.

Ebenso falsch wie die Behauptung, dass die neutral gewordene Lösung ($C_6H_4<\overset{N_2}{SO_3}> + 1NaOH = »C_6H_4<\overset{N}{SO_3Na}:\overset{N}{}-OH«$) ihren Stickstoff quantitativ entbindet, ebenso falsch ist die andere, »dass die Lösung der freien Diazosäure unter denselben Bedingungen nicht merkliche Mengen Stickstoff in Freiheit setzt«.

Versuch 1a und 1b zeigt, dass unter genau denselben Bedingungen, unter welchen Diazosulfanilsäure + 1 Aequivalent Natronlauge 66 pCt. der theoretischen Gasmenge entbunden hatte, die Diazosäure für sich 42 pCt entwickelt hatte, während dieselbe nach Hrn. Hantzsch unter diesen Umständen »keine merklichen Mengen Gas in Freiheit setzt.« »Dies — fährt er fort — bestätigt die früher von mir behauptete Thatsache: nicht die Verbindung vom Diazoniumtypus, sondern die vom Syndiazotypus zerfällt direct im Sinne der typischen Diazospaltung $\overset{SO_3Na\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{\cdot\cdot}{N}}{HO\,.\,\underset{\cdot\cdot}{N}} \longrightarrow SO_3Na\,.\,C_6H_4\,.\,OH + \underset{\cdot\cdot\cdot}{\overset{N}{N}}$.« Ich brauche diesem »Beweise« wohl keine Kritik hinzuzufügen.

[1]) Auf die Reaction der Flüssigkeit konnte während der Gasanalyse durch geeignete apparative Anordnung geprüft werden.

Tabelle II.

Verhalten der Diazosulfanilsäure + H_2O resp. + H_2O + 1 NaOH.

	Substanz in g	gelöst in ccm	Procentgehalt der Lösung	N nach 3 Tagen bei 30—35° in ccm	dito in g und Proc.	dito in Proc. der Theorie	Gesammt N bei 30—35° entwickelt; in ccm	dito in g und Proc.	dito in Proc. der Theorie	Gesammt N nach Erhitzen auf 90—100° entwickelt; in ccm	dito in g und Proc.	dito in Proc. der Theorie	Verhalten des Rückstandes
1a	0.3740	100 H_2O	0.37	21.7 20° 736 mm	0.024024 6.4 Proc.	42	[2] 49.8 20.5° 733.5 mm (nach 8 Tagen)	0.054805 14.7 Proc.	97	50.3 19° 729 mm	0.055416 14.8 Proc.	97	Dunkelcitronengelbe Lösung, stark sauer, wird mit NaOH braungelb. Kuppelt garnicht mit alkal. α-Naphtol. Verbraucht bis zur Neutralität 21.7 ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH (ber. 20.3).
1b	0.3740	100 H_2O + 20.35 $\frac{1}{10}$n. NaOH (1 Mol.)	0.31	34.1 20° 736 mm	0.037752 10.1 Proc.	66	34.1 20° 736 mm	0.037752 10.1 Proc.	66	34.3 20° 735.5 mm	0.037946 10.1 Proc.	66	Dunkelbraune Lösung; kuppelt garnicht mit n. k. α-Naphtol. Zeigt bei qualitativer Prüfung starken N-Gehalt.
2	0.3441	70 H_2O	0.49	[3] 20 19° 726 mm	0.021942 6.4 Proc.	42				48.1 13.5° 713 mm	0.051929 15.1 Proc.	[4] 99	

[1]) d. h. 27 Std. bei 30—35°, 45 Std. bei ca. 16°.

[2]) d. h. 72 Std. bei 30—35°, 120 Std. bei ca. 16°.

[3]) Lösung zuerst 48 Std. bei 0°, entwickelte dabei gar kein Gas und blieb völlig farblos. Dann 72 Std. bei 15—20°, dabei entwickelt 4.9 ccm Gas (19°, 721 mm). Zum Schluss 27 Std. bei 30—35° und 45 Std. bei ca. 16°; dabei resultirte obiger Werth.

[4]) Von der gesammten Gasmenge = 48 ccm (9.5°, 714.5 mm) waren 0.3 ccm durch KHO absorbirbar, 0.5 durch alkalisches Pyrogallol (entspr. 2 Luftstickstoff). Es bleiben somit 45.2 ccm N (9.5°, 714.5 mm) = 0.050985 g = 14.8 Proc. = 97 Proc. der Theorie.

Aus der Tabelle II ersieht man ferner, dass die Diazosulfanilsäure — die Diazoniumverbindung welche »nicht direct zerfallen« soll — bei 30 bis 35° nicht weniger als 97 pCt. ihres Stickstoffgehalts entbindet, dagegen der »Syndiazokörper«, welcher allein »die typische Diazospaltung« erleidet, nur 66 pCt.! Versuch 1) beweist ferner, dass auch die folgende Bemerkung (S. 2011) unrichtig ist: »Freie Diazosulfanilsäure zersetzt sich erst beim Kochen analog«. (Vgl. auch die Fussnote 3) der Tabelle II).

Ich komme nun zum wichtigsten Punkt, zum Verhalten des normalen diazosulfanilsauren Natriums gegen Salzsäure. Die hierauf bezüglichen Angaben des Hrn. Hantzsch bedeuteten allerdings einen wuchtigen Stoss gegen meine Interpretation der Diazometallsalze und haben in mir die stärksten Zweifel an der Richtigkeit meiner Ansichten erweckt. Nach diesen sollte ein normales Diazometallsalz nach Zusatz von 1 Aeq. Säure das freie Diazoniumhydroxyd enthalten, also stark alkalisch reagiren:

$$R.\underset{\cdots}{N}OK + HCl = KCl + R.\underset{\cdots}{N}.OH$$

Nach Hrn. Hantzsch ist das nun durchaus nicht der Fall. Er sagt (S. 2011):

»Die Rückverwandlung der Syndiazogruppe durch Säure in die Diazoniumgruppe liess sich ebenfalls nachweisen und zwar an dem Verhalten des Synsalzes in wässriger Lösung gegen Salzsäure. Die auf 0° gehaltene, stark alkalische Lösung des Salzes $C_6H_4.SO_3Na.N_2ONa$ wird zunächst gerade neutral, sobald die für die Bildung des Salzes $C_6H_4.SO_3Na.N_2OH$ nöthige Menge HCl hinzugefügt ist. Alsdann bewirkt weiterer Salzsäurezusatz anfangs kräftig saure Reaction, die jedoch nach einigen Minuten immer wieder verschwindet und erst dann dauernd bestehen bleibt, wenn etwas mehr als die doppelte Säuremenge hinzugefügt ist. Das allmähliche Verschwinden der sauren Reaction ist also durch die Isomerisation von Syndiazo- zu Diazonium zu erklären . . .«

Das klingt gewiss überzeugend — um so mehr, wenn man auf der folgenden Seite (2012) das erklärende Diagramm liest:

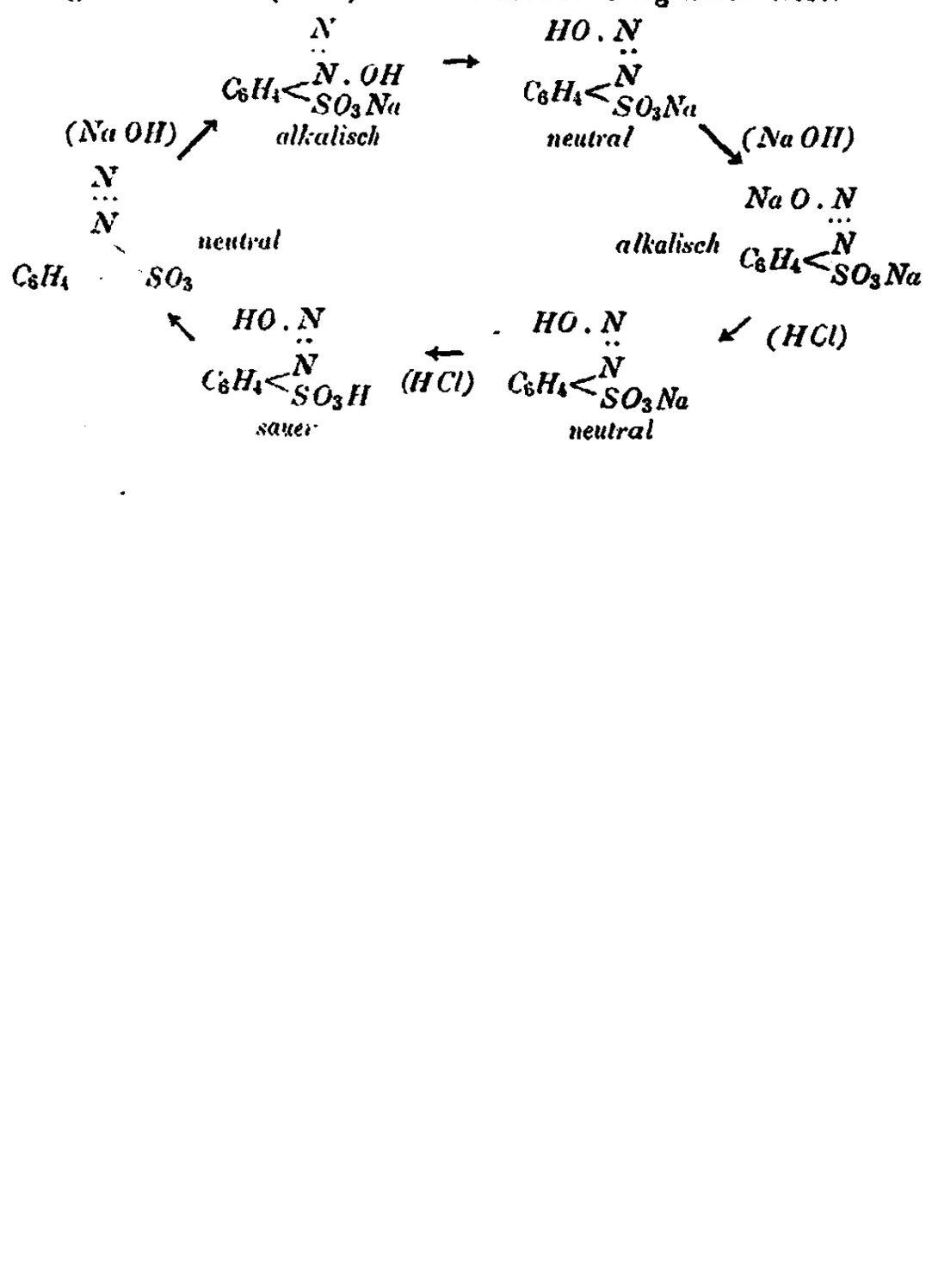


Tabelle III.

Normales Dinatriumdiazosulfonat nach Hrn. Hantzsch, $C_6H_4<^{N_2ONa}_{SO_3Na} + 4H_2O$.

Nummer der Darstellung		Titrationen						Analysen			Theoretische Procentzahlen		
		Substanzmenge in g	Concentration in pCt.	1/10 n. HCl ccm	Natrium gef.: durch Titration	Natrium gef.: durch Analyse (im Mittel)	Verbrauchte Zahl HCl Mol.	Na	N [1])	S	Na	N	S
I	a	0.2269	0.91	10.2	10.3	15.3	1.31	15.3—15.3	—	—	14.47	8.8	10.06
	b	0.5389	2.34	31.4	13.2	15.3	1.64						
II	a	0.5714	1.8	34.6	13.9	16.1	1.7	16.1	—	—			
	b	0.3442	1.7	22.3	15.2	16.1	1.87						
III	a	0.1685	0.84	10.5	14.34	16.15	1.82	15.95—16 35	9.1	10.23			
	b	0.1875	0.93	12.1	14.84	16.15	1.81						
IV	a	0.2478	1.23	16.3	15.7	16.33	1.90	16.28—16.38	8.6—8.8	9.31—9.72			
	b	0.2385	1.15	16.0	15.33	16.33	1.85						
	c	0.1456	0.72	10.1	15.81	16.33	1.92						
V	a	0.1776	0.88	13.5	17.03	17.1	2.0	17.14—17.06 17.16	9.16	—			
	b	0.2102	1.05	15.8	17.3	17.1	2.0						

Normales Dikaliumdiazosulfonat, $C_6H_4<^{N_2OK}_{SO_3K}$

Nummer der Darstellung	Titrationen: Substanzmenge in g	Concentration in pCt.	$^1/_{10}$ n. HCl ccm	Kalium gef.: durch Titration	Kalium gef.: durch Gewichtsanalyse	Verbrauchte Zahl HCl Mol.	Analysen: K	N	H_2O	Theoretische Procentzahlen: K	N
I	0.1416	0.94	9.0	24.79	26.15	1.9	28.07—27.9	9.5	9.5	28.05	10.07
	0.1715	1.14	10.4	23.69	26.15	1.8					
	0.2537	1.26	15.40	23.57	26.15	1.8					
	0.2846	1.9	16.3	22.34	26.15	1.8					
II	0.3527	1.4	21	23.22	25.9	1.8	28.29	9.9	8.7		
	0.2629	1.04	16	23.73	25.9	1.8					

[1]) Alle Stickstoffbestimmungen wurden mit dem Azotometer und zwar so ausgeführt: Die Substanz wurde im Erlenmeyer mit halbgefrorener verd. Salzsäure übergossen; darauf wurde die Luft (stets bei sehr niederer Temperatur) durch Kohlensäure vollständig verdrängt und nun gekocht. Wie Hr. Hantzsch den »Stickstoff des Synsalzes quantitativ im Kohlensäurestrom bestimmen« konnte, verstehe ich nicht, da das Gas auf diese Weise garnicht vollständig entbunden wird! Ich analysirte Salz III, IV und V nämlich auch nach Hantzsch und fand: bei III 8 pCt., bei IV 6.5 pCt., bei V 6,96 pCt., während ich unter Benutzung von Salzsäure fand: bei III 9,1 pCt., bei IV 8.6—8.8 pCt., bei V 9.16 pCt. Dass die nach Hantzsch erhaltene rückständige Lösung thatsächlich noch Stickstoff enthält, geht schon mit Wahrscheinlichkeit aus der tiefrothen Farbe hervor (die mit Salzsäure erhaltene Lösung ist ganz schwach gelblich) und kann durch qualitative Prüfung des Trockenrückstandes bewiesen werden. — Auch die Dumas'sche Methode ist nicht anwendbar, vermuthlich, weil schon beim Vertreiben der Luft mittels Kohlensäure etwas Stickstoff entweicht; ich fand bei 2 derartigen Versuchen (III) 6,77 und 7,95 pCt. statt 8,8.

Von diesen Angaben über das titrimetrische Verhalten des diazoaulfonsauren Dinatriums ist nichts, buchstäblich nichts aufrecht zu erhalten. Ich habe auf die Wiederholung der betreffenden Versuche, da sie von geradezu entscheidender Bedeutung sind (meine Ansichten könnten auf Grund der Hantzsch'schen Angaben kaum aufrecht erhalten werden), wochenlange Arbeit verwendet und nicht nur das Natrium- sondern auch das Kaliumsalz in Bezug auf sein Verhalten gegen Salzsäure genau studirt. Um die Salze frei von Carbonaten erhalten zu können, liess ich einen Glasapparat anfertigen, welcher gestattete, die Kohlensäure selbst dann völlig auszuschliessen, wenn das auf dem Saugfilter befindliche Präparat festgedrückt und gestampft wurde. Ohne auf die Einzelheiten der Darstellung, Reinigung und Trocknung der Salze[1]) einzugehen, fasse ich meine Ergebnisse in der Tabelle III zusammen.

Dieser Tabelle ist Folgendes hinzuzufügen:

1) Natriumsalz: genau nach Hrn. Hantzsch bereitet, stets tadellos weiss, zeigte im Exsiccator über Chlorcalcium und Kali niemals absolute Gewichtsconstanz; die Abnahmen in 24 Stunden waren aber, selbst nach nur 15stündigem Trocknen, so gering, dass sie keinen Fehler bewirken konnten, welcher 0.3 pCt. überstieg. Trotzdem wurden die Analysen in sämmtlichen Fällen möglichst gleichzeitig mit der Titration ausgeführt; war dies nicht möglich, so wurde der beobachtete (sehr geringe) Gewichtsverlust in Rechnung gebracht.

Der Natriumgehalt betrug stets (ein wenig) mehr als der Hantzsch-schen Formel[2]) $C_6H_4<^{N_2ONa}_{SO_3Na}$ + 4 aqua entspricht. Dieser Mehrgehalt ist in obigen Tabellen bereits rechnerisch berücksichtigt, sodass sich die angegebenen Zahlen »HCl Mol.« auf das reine Salz beziehen.

2) Kaliumsalz: isomerisirt sich, wie Hr. Hantzsch richtig bemerkt, ziemlich rasch, wurde daher titrirt, nachdem es 20 Min. (I) resp. 40 Min. (II) im Vacuum über H_2SO_4, KHO, P_2O_5 verweilt hatte. Nach weiterem Trocknen wurde es in 2—3 Tagen gewichtsconstant (Verlust in 24 Vacuumstunden = $^1/_{10}$ pCt.). Auf diese Weise wurde der Gehalt an H_2O bestimmt (Columne X). Das auf diese Weise wasserfrei erhaltene Salz zeigte (Columne VIII und IX) fast genau den richtigen Metall- und Stickstoffgehalt.

---

[1]) deren Darstellung viel Raum beanspruchen würde, die aber selbstredend jedem Interessenten zur Verfügung stehen.

[2]) Wie Hr. Hantzsch zahlreiche, scharf auf diese Formel stimmende Werthe erhalten konnte, ist mir ein Räthsel. Mein Salz enthielt stets (ein wenig) Natriumcarbonat oder wahrscheinlicher Natron, gab daher nie mit Silbernitrat einen weissen, sondern stets einen gelbbraunen Niederschlag. Ich habe es dabei gewiss nicht an Sorgfalt fehlen lassen.

Der Kaliumgehalt (Columne VI) ist aus dem wirklich gefundenen (Columne VIII) unter Berücksichtigung des Wassers ermittelt.

Es ist zweckmässig, die Titration möglichst rasch auszuführen, da sonst während derselben eine Isomerisation stattfinden könnte, welche selbstredend einen Minderverbrauch an Salzsäure zur Folge hat. Die Titrationen I a und b sind aus mir wohlbekannten Gründen als misslungen zu betrachten, ich habe sie nur deshalb mit aufgeführt, weil ich keinen Versuch verschweigen wollte.

Das Ergebniss dieser zahlreichen Titrationen ist folgendes:

Man verbraucht unter keinen Umständen, wie Hr. Hantzsch angiebt, »gerade 1 Mol.«, HCl — auch nicht annähernd 1 Mol. — sondern nicht viel weniger als 2 Mol. Als Durchschnitt von 15 Titrationen ergiebt sich 1.85 Mol.[1]). Bei den zweifellos besten Versuchen V a und b wurden sogar »gerade« 2 Mol. verbraucht. — Die Behauptung von Hrn. Hantzsch:

> *„In der neutral gewordenen Lösung bewirkt weiterer HCl-Zusatz anfangs kräftige saure Reaction, die jedoch nach einigen Minuten wieder verschwindet, um erst dann dauernd bestehen zu bleiben, wenn etwas mehr als die doppelte Säuremenge hinzugefügt ist“.*

entbehrt jeder thatsächlichen Unterlage. Eine derartige Erscheinung wurde bei keiner der zahlreichen Titrationen wahrgenommen, obwohl mit grösster Sorgfalt darauf geachtet wurde.

Damit fällt der wichtigste »Beweis« zusammen, welchen Hr. Hantzsch zu Gunsten der Diazometallsalzformel $R{<}^{N:N}_{ONa}$ und damit zu Gunsten seiner sterischen Auffassungsweise erbracht hat. Alle von ihm aus der Titration gezogenen Schlussfolgerungen (einschliesslich der betreffenden Theile des Diagramms) sind zu streichen. Das thatsächliche Verhalten der normalen Diazosulfonate ist genau so, wie es auf Grund meiner Ansichten zu erwarten war (womit freilich die Richtigkeit derselben noch keineswegs »bewiesen« ist):

---

[1]) Die fehlerhaften Titrationen I a und b sind dabei nicht berücksichtigt. Bei Versuch Va und b, wo die durch einen Vorversuch annähernd ermittelte Säuremenge möglichst rasch hinzugesetzt wurde, betrug der Verbrauch zwei Moleküle, also genau so viel, wie die Diazoniumformel $R.\overset{\cdots}{\underset{N}{N}}.OMe$ verlangt. Es ist kein Zweifel, dass diese Menge zur Neutralisation erforderlich ist; man muss nur Zersetzung oder Isomerisation nach Möglichkeit ausschliessen.

$$C_6H_4\!<\!\overset{N}{\underset{SO_3K}{\overset{\cdots}{N}\,.\,OK}} + HCl = C_6H_4\!<\!\overset{N}{\underset{SO_3K}{\overset{\cdots}{N}\,.\,OH}} + KCl$$

alkalisch *)

$$C_6H_4\!<\!\overset{N}{\underset{SO_3K}{\overset{\cdots}{N}\,.\,OK}} + 2\,.\,HCl = C_6H_4\!<\!\overset{N}{\underset{SO_3}{\overset{\cdots}{N}}}> + 2\,.\,KCl + H_2O$$

neutral.

Dass ich nicht »gerade« 2 Mol., sondern meist etwas weniger gefunden habe, war von vornherein zu erwarten, denn einerseits wird sich stets etwas von dem Diazoniumhydroxyd $C_6H_4\!<\!\overset{N}{\underset{SO_3K}{\overset{\cdots}{N}\,.\,OH}}$ zersetzen, andererseits in der Lösung wohl eine geringe Isomerisation während der Titrirung eintreten; beide Erscheinungen würden einen Minderverbrauch an Säure zur Folge haben.

Ich zweifle nicht, dass Hr. Hantzsch die thatsächlich zu beobachtenden Erscheinungen ebenso gut in Uebereinstimmung mit seinen sterischen Ansichten finden wird wie die vermeintlich von ihm aufgefundenen.

Seine falschen Angaben[1]) kann ich mir nur dadurch erklären, dass das von ihm titrirte Normalsalz bereits zur Hälfte isomerisirt war; dann musste er natürlich viel zu wenig Säure verbrauchen und ein bald wieder verschwindendes Sauerwerden beobachten. Mit einem solchen Salz sollte man freilich nicht die Constitution oder gar Configuration normaler Diazometallsalze bestimmen wollen. Uebrigens widerspricht diesem einzig möglichen Erklärungsversuch Hrn. Hantzsch's eigene Bemerkung (S. 2007), wonach »die Isomerisation im festen Zustand, wenigstens so lange das Salz noch wasserhaltig ist, nicht merklich erfolgt. Wenigstens kuppelte jedes Synnatriumsalz selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator anscheinend noch ebenso intensiv wie zu Anfang«.

[1]) Nach Abschluss der in dieser Arbeit mitgetheilten Versuche, welche mich (insgesammt) monatelange Arbeit gekostet haben, lässt mir Hr. Hantzsch, nachdem ich ihn wissen liess, dass ich ganz andere Resultate erhalten habe als er, mittheilen, dass er seine Angaben über das titrimetrische Verhalten des »Syndiazosulfonats« jetzt selbst nicht mehr aufrecht erhält, da »das Synsalz — wie erst später erkannt wurde — doch theilweise zu Anti isomerirt war«. (!)

*) Ueber das, was in dieser Lösung thatsächlich enthalten ist, vergl. die frühere Fussnote. Ich hebe noch Folgendes hervor: Als einerseits Diazosulfanilsäure mit 1 NaOH, andererseits ihr Dinatriumsalz mit 1 HCl versetzt wurden, resultirten Lösungen, welche keine wesentlichen Unterschiede erkennen liessen. Meine Auffassungsweise liess dieses Resultat erwarten; die von Hrn. Hantzsch nicht (vgl. sein oben citirtes Diagramm).

Wir kennen thatsächlich zwei Arten von Diazoverbindungen, normale und Isodiazoverbindungen; noch eine dritte anzunehmen, dazu fehlt es bisher an jedem thatsächlichen Anhaltspunkt, wie wohl aus meiner heutigen Arbeit zur Genüge hervorgeht; ich weiss nicht, ob Hr. Hantzsch auch jetzt noch an der Behauptung festhalten wird, es gebe:

$$\underset{\text{Diazonium-}}{R.\overset{\cdot\cdot}{N}.OH} \rightarrow \underset{\text{Syn-}}{KO.\overset{\cdot\cdot}{N}} \rightarrow \underset{\text{und Antikörper.}}{\overset{\cdot\cdot}{N}.OK}$$

So wie die Dinge zur Zeit liegen, kann ich meine der Gesellschaft vor längerer Zeit[1]) zur Beurtheilung unterbreiteten Ansichten über die Diazoverbindungen Wort für Wort aufrecht erhalten. Ein Theil derselben — der die Diazoniumsalze betreffende — ist ja inzwischen sogar von Hrn. Hantzsch acceptirt worden.

Um die Stereoisomerie der Diazoverbindungen, deren Möglichkeit ich freilich auch jetzt nicht bestreiten kann, steht es noch schlimmer wie bisher. Das geht nicht nur aus meiner heutigen, sondern auch aus der im letzten Heft dieser »Berichte« veröffentlichten Arbeit hervor. — Den Herren Dr. Meyenberg und Dr. Weiler danke ich herzlich für ihre hingebungsvolle und erfolgreiche Assistenz.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

99. Victor H. Veley: Die Reactionsunfähigkeit alkalischer Erden gegen Chlorwasserstoffgas.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Kalk.

Meine früheren Untersuchungen haben gezeigt, dass Gase, welche man als mit sauren Eigenschaften begabt ansieht, wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Schwefeldioxyd, salpetrige Dämpfe u. s. w., mit Aetzkalk bei Temperaturen unter 300° weder reagiren noch sich damit verbinden und ferner, dass dieselbe Substanz sich bei keiner der untersuchten Temperaturen mit Chlor unter Bildung einer bleichenden Verbindung vereinigt[2]).

Im weiteren Verfolg derselben Untersuchung habe ich die Reactionsbedingungen sowohl von Aetzkalk als auch von Magnesia mit Chlorwasserstoff studirt; und dieser Gegenstand schien von um so grösserem Interesse, als Dr. Higgins, ein Beurtheiler von Dalton's

[1]) Diese Berichte 28, 444.

[2]) Veley, Chem. Soc. Trans. 1893, 821 und 1894, 1.

Ansichten über die Atomtheorie im Jahre 1814 Folgendes schrieb: »Reine Kalkerde ist ohne Einwirkung auf Salzsäuregas, wenn beide Substanzen vollkommen trocken sind; Wasser hingegen, zu welchem das Gas keine chemische Affinität besitzt, condensirt dasselbe; in diesem Zustand bildet es eine innige Verbindung mit dem Kalk«. Obgleich die Chemiker von heute nicht ganz dem Satze zustimmen werden, dass das »Salzsäuregas« keine Affinität für Wasser besitzt, so ist es doch bemerkenswerth, dass diese Beobachtung, welche vor 80 Jahren gemacht worden ist, so lange unbeachtet bleiben konnte.

Durch eine Reihe beachtenswerther Versuche hat Hr. H. B. Baker[1]) vor Kurzem gezeigt, dass trocknes Ammoniak- und Chlorwasserstoffgas sich bei gewöhnlichen Temperaturen nicht mit einander verbinden und dass trocknes Ammoniumchlorid beim Verdampfen sich nicht in seine Bestandtheile zersetzt.

Die Anordnung meiner Versuche und Apparate ist früher beschrieben worden; es ist daher nothwendig, die Schwierigkeiten anzuführen, welche in diesem speciellen Fall auftreten.

1. Wenn überhaupt eine Reaction eintritt, so muss nothwendiger Weise Wasser gebildet werden entsprechend der Gleichung

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O,$$

und das gleichzeitig gebildete Chlorcalcium muss das entstandene Wasser innerhalb der Reactionssphäre zurückhalten.

2. Um den Chlorwasserstoff zu trocknen, muss man nicht nur für die blosse mechanische Entfernung von Feuchtigkeit aus dem Gase Sorge tragen, sondern auch dafür, dass Verbindungen irgend welcher Art zersetzt werden.

3. Phosphorpentoxyd, das wirksamste Trockenmittel, absorbirt nicht nur das Gas, sondern reagirt auch damit, obgleich eine längere Berührung des Gases mit Schwefelsäure den Grad der chemischen Veränderung verringert. Nachdem vorläufige Versuche gezeigt hatten, dass das trockne Gas mit Kalk unter gewöhnlichen Temperaturbedingungen nicht reagirt, wurde dieses Resultat in der Weise benutzt, dass das Gas, nachdem es ein System von mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gefüllten Trockenröhren passirt hatte, schliesslich von allen Phosphorverbindungen dadurch gereinigt wurde, dass man es durch eine Röhre leitete, welche mit Bimstein und frisch geglühtem Kalk gefüllt war.

Die analytischen Methoden waren die folgenden:

1. wurde das gesammte Calcium als Sulfat bestimmt,

2. das Chlor durch Extraction des Chlorcalciums mit Alkohol und darauf folgende Titration mit Silbernitratlösung,

---

[1]) Baker, Chem. Soc. Trans. 1894, 611.

3. der unveränderte Kalk durch Lösen in einem Ueberschuss einer verdünnten Lösung von Salpetersäure von bekanntem Gehalt und Bestimmung des Ueberschusses durch eine bekannte Ammoniaklösung.

In der ersten Versuchsreihe werden bei einer Temperatur von 8—12° 7.439 g Chlorwasserstoffgas im Verlauf von 13 Stunden über 9.154 g Aetzkalk geleitet, doch betrug die gesammte Gewichtszunahme des Kalks nur 0.248 g und die Analyse zeigte, dass 97.02 pCt. des Kalks unverändert geblieben waren. Unter diesen Bedingungen also war, obgleich die Gewichtsmenge des Kalks mehr als hinreichend war, um alles Gas zu absorbiren, die thatsächlich absorbirte Menge doch verhältnissmässig unbedeutend.

In der zweiten Versuchsreihe wurden unter ähnlichen Bedingungen 14.771 g Chlorwasserstoff über 11.098 g Kalk geleitet und die gesammte Gewichtszunahme des Kalks betrug nur 0.161 g. Bei der Analyse zeigte sich, dass das Product aus 0.73 pCt. Chlorcalcium und 99.1 pCt. Kalk bestand; in diesem Falle also war der Kalk so gut wie unverändert geblieben.

In der dritten Versuchsreihe wurden bei 40° 13 g Chlorwasserstoff über 10.021 g Kalk während 14 Stunden geleitet; die gesammte Gewichtszunahme des Kalks betrug 0.6523 g. Das Product gab bei der Analyse die folgenden Resultate: Kalk 91.77 pCt., Chlorcalcium 4.5 pCt. und Wasser 3.01 pCt. Selbst unter diesen Bedingungen also ist die Reaction eine sehr beschränkte, und zwar trat der grössere Theil der gesammten Gewichtszunahme während der ersten dreistündigen Periode ein und während der letzten 11 Stunden fand nur noch eine sehr geringe Veränderung statt.

Als nun aber die Versuche bei 80° wiederholt wurden, wurden ungefähr 45.5 pCt. des durchgeleiteten Gases absorbirt und in einem Schenkel des zum Versuche dienenden U-Rohrs sammelten sich Wassertropfen an, obwohl noch weitere Vorsichtsmaassregeln ergriffen wurden, um ein noch vollkommeneres Trocknen des Gases zu erzielen, indem das ganze System von Trockenröhren von Neuem gefüllt und ein langsamerer Gasstrom hindurchgeleitet wurde.

Magnesia.

Aehnliche Versuche wie die oben beschriebenen wurden mit gefällter Magnesia ausgeführt, dabei zeigten sich aber grössere Schwierigkeiten bei der Entfernung der letzten Spuren von Wasser aus der Base. Um zu verhindern, dass die kleinen Partikelchen der Substanz von dem Gasstrom mitgerissen würden, wurde in jeden Schenkel der zu dem Versuch verwandten U-Röhre ein frisch geglühter Asbestpfropfen eingeführt. Das angewandte Specimen enthielt 99 pCt. freie Base, der Rest von 1 pCt. bestand aus kleinen Mengen Thon-

erde, Kieselsäure und Eisenoxyd, Körper, von denen man nicht erwarten konnte, dass sie das Versuchsresultat beeinträchtigen würden. Die hier benutzten Methoden waren dieselben wie die bei den Versuchen mit Kalk angegebenen.

Bei einem bei 11° ausgeführten Versuch wurden 4.202 g Chlorwasserstoff während 7.5 Stunden über 0.8818 g Magnesia geleitet; die Gewichtszunahme betrug 0.042 g. Bei der Analyse gab das Product die folgenden Resultate: Magnesia 91.75 pCt., Magnesiumchlorid 5.97 pCt. und Wasser 1.45 pCt. Die chemische Umsetzung zwischen Magnesia und Chlorwasserstoff hatte also nur in geringem Grade stattgefunden, denn von den 99 pCt. der ursprünglich angewandten Base waren nahezu 92 pCt. unverändert geblieben. Bei einer Temperatur von 40° jedoch fand eine beträchtliche Reaction statt, nahezu 20 pCt. der Magnesia wurden in das Chlorid verwandelt, trotzdem die Schnelligkeit, mit der das Gas hindurchgeleitet wurde, dieselbe war wie bei dem vorigen Versuch und das System der Trockenröhren neu gefüllt worden war. Es scheint bemerkenswerth, dass die Magnesia mit Chlorwasserstoff leichter zu reagiren scheint als der Kalk, doch ist dieses Resultat mehr eine Folge der feinen Vertheilung der erstgenannten Base, wodurch die chemische Umsetzung erleichtert wird, als dass es in irgend welchen anderen verschiedenen Eigenschaften der beiden Basen seinen Grund hätte.

Baryt.

Auch mit Baryt wurden mehrere Versuche in ähnlicher Weise ausgeführt. Der Baryt stammte aus verschiedenen Quellen, in allen Fällen aber liess sich chemische Umsetzung in beträchtlichem Umfange, sogar bei gewöhnlichen Temperaturen beobachten.

Die Schwierigkeit, die Base vollkommen frei von Wasser und Unreinheiten zu erhalten, ist zu wohlbekannt, um hier noch weiter erwähnt zu werden.

Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, dass mit verfeinerten Untersuchungsmethoden die chemische Umsetzung zwischen Chlorwasserstoff und Kalk oder Magnesia selbst bei höheren Temperaturen als diejenigen, bei welchen ein Misslingen in dieser Mittheilung angegeben ist, sich wird verhindern lassen, aber die erhaltenen Resultate genügen, um die lange vergessen gewesene Beobachtung von Higgins zu bestätigen, dass reine Kalkerde keine Wirkung auf Salzsäuregas ausübt, wenn beide vollständig trocken sind.

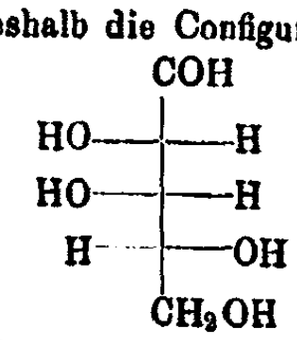
Oxford, Universitäts-Laboratorium, December 1895.

100. Emil Fischer und Otto Bromberg: Ueber eine neue Pentonsäure und Pentose.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen von Hrn. Fischer.)

Von den 8 nach der Theorie möglichen Pentosen sind bis jetzt 4 bekannt: die Xylose, Ribose und die beiden Arabinosen. Rechnet man dazu die optischen Antipoden der zwei ersten Zucker, deren Eigenschaften vorauszusehen sind, so bleibt nur noch ein optisches Paar von unbekannter Qualität übrig. Die eine dieser beiden Verbindungen haben wir nun aus der Xylose nach derselben Methode gewonnen, welche schon in so vielen anderen Fällen zu neuen Zuckern geführt hat. Die der Xylose entsprechende Xylonsäure wurde durch Erhitzen mit Pyridin in eine stereomere Verbindung verwandelt, welche durch ihr schön krystallisirendes Lacton charakterisirt ist. Wir nennen dieselbe vorläufig Lyxonsäure. Die Reduction des Lactons lieferte dann den neuen Zucker, die Lyxose. Derselbe steht offenbar zur Xylose in demselben Verhältniss wie Mannose zur Glucose. Wir geben ihm deshalb die Configurationsformel:



wonach sein rationeller Name entsprechend der früher vorgeschlagenen Nomenclatur [1]) Pentose — — + oder Pentantetronal — — + sein würde.

Lyxonsäure.

Die für unsere Zwecke nöthige Xylonsäure haben wir aus dem Zucker im Wesentlichen nach der Vorschrift von Allen und Tollens[2]) dargestellt und durch das von Bertrand entdeckte, leicht krystallisirende Cadmiumxylonobromid [3]) isolirt. Wenn für die Oxydation auf 1 Theil Xylose $1^1/_2$ Theile Brom genommen und nach dreitägiger Einwirkung bei einer Temperatur von 10—15° das überschüssige Brom durch Erwärmen der stark bewegten Flüssigkeit in einer Schale verdampft wurde, so betrug die Ausbeute an Doppelsalz,

$$Cd(C_5H_9O_6)_2 + CdBr_2 + 2H_2O,$$

175 pCt. des angewandten Zuckers oder 70 pCt. der Theorie. Für die Umlagerung ist die Isolirung der reinen Xylonsäure überflüssig. Es genügt die Entfernung des Cadmiums. Zu dem Zweck werden

[1]) Diese Berichte 27, 3222. [2]) Ann. d. Chem. 260, 306.
[3]) Bull. soc. chim. Paris [3] 5, 555.

10 Theile Doppelsalz in 100 Theilen Wasser heiss gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit am besten mit einem Ballonfilter filtrirt. Man neutralisirt dann mit Pyridin und verdampft die Lösung auf $^1/_4$ ihres Volumens. Jetzt fügt man 4 Theile Pyridin zu und erhitzt im verschlossenen Gefäss $3^1/_2$ Stunden im Oelbade auf 135°. Die wenig gefärbte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss von reinem Barythydrat, welches in heissem Wasser gelöst ist, gekocht, bis alles Pyridin verjagt ist und dann der Baryt mit der gerade ausreichenden Menge Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat enthält die Lyxonsäure neben der unveränderten Xylonsäure, etwas Brenzschleimsäure und anderen Producten. Um daraus zunächst die Xylonsäure wiederzugewinnen, kocht man die Flüssigkeit mit überschüssigem Cadmiumcarbonat und überlässt das ziemlich stark concentrirte Filtrat der Krystallisation. Dabei fällt das Doppelsalz von xylonsaurem Cadmium und Bromcadmium im Laufe von 12 Stunden grösstentheils aus. Das weiter concentrirte Filtrat liefert eine neue, aber viel geringere Krystallisation. Die Menge des wiedergewonnenen Salzes beträgt 35—40 pCt. des angewandten. Aus der Mutterlauge wird das Cadmium durch Schwefelwasserstoff, der Bromwasserstoff durch Silberoxyd und das in Lösung gegangene Silber wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt, und dann das Filtrat zum Syrup verdampft. Die Menge des letzteren beträgt ungefähr $^1/_4$ des angewandten Cadmiumsalzes; er enthält die Lyxonsäure grösstentheils als Lacton. Um dasselbe zu isoliren, wird der Syrup in möglichst dünner Schicht in einer Kochflasche ausgebreitet und mit der 20fachen Gewichtsmenge Essigäther $1^1/_2$—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Concentrirt man dann die Flüssigkeit auf $^1/_4$ ihres Volumens, so scheidet sich beim Erkalten das Lyxonsäurelacton nach kurzer Zeit in farblosen prismatischen Krystallen ab. Dieses Auslaugen mit Essigäther muss aber 10—20 mal wiederholt werden, da das Lyxonsäurelacton nicht allein schwer löslich ist, sondern auch aus dem Syrup recht schwer extrahirt wird. Ausserdem ist es nöthig, den bald sehr hart werdenden Syrup nach je zweimaligem Auslaugen mit so viel Wasser vorsichtig anzufeuchten, dass er beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder dünnflüssig wird. Die Ausbeute betrug 7.6 pCt. vom angewandten Cadmiumdoppelsalz oder 19 pCt. der Theorie, wenn die Umwandlung der Xylonsäure eine vollständige wäre. Gleichzeitig mit dem Lyxonsäurelacton wird Brenzschleimsäure aus dem Syrup extrahirt; dieselbe bleibt bei der Abscheidung des Lyxonsäurelactons in den Mutterlaugen; ihre Menge beträgt übrigens nur wenige Procente der angewandten Xylonsäure, wenn man bei der Umlagerung nicht über 135° hinausgegangen ist. Ueber die Hälfte des Syrups ist in heissem Essigäther unlöslich; die darin enthaltenen Producte haben wir nicht näher untersucht.

Zur völligen Reinigung des Lyxonsäurelactons, welches höchstens schwach gelb gefärbt ist, genügt zweimaliges Umkrystallisiren aus Essigäther, von welchem ungefähr 200 Theile in der Hitze zur Lösung nöthig sind. Mit einem solchen Präparate, dessen Schmelzpunkt bei 113—114° (corr. 114—115°) lag und sich auch beim weiteren Umkrystallisiren nicht änderte, wurde die optische Bestimmung ausgeführt, während für die Analyse das nur einmal krystallisirte Product diente.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_5$.

Procente: C 40.54, H 5.40.
Gef. » » 40.40, » 5.61.

Das Lacton reagirt neutral, nimmt aber beim längeren Stehen der wässrigen Lösung eine ganz schwach saure Reaction an. Es löst sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in heissem Alkohol, woraus es beim Erkalten in ziemlich grossen Prismen oder Nadeln krystallisirt; es ist in Aether nahezu unlöslich.

Die frisch bereitete wässerige Lösung, welche 9.783 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.035 hatte, drehte bei 20° im Eindecimeterrohr 8.34 nach rechts. Daraus berechnet sich die specifische Drehung.

$$[\alpha]_D^{20} = +82.4^0.$$

Die Drehung war nach 12 Stunden nicht verändert und die Lösung hinterliess beim Verdampfen wieder das reine Lacton.

Für das genaue Studium der Salze reichte unser Material an Lyxonsäure nicht aus. Wie aus der Darstellung hervorgeht, bildet das Cadmiumsalz mit dem Bromcadmium keine schwer lösliche Doppelverbindung. Das ist neben den schönen Eigenschaften des Lactons das beste Mittel, um die Lyxonsäure von der Xylonsäure zu unterscheiden und zu trennen. Das Brucinsalz löst sich leicht in Wasser; von siedendem Alkohol verlangt es ungefähr 40 Theile zur Lösung und krystallisirt daraus beim Abkühlen schnell in farblosen, mikroskopischen, schief abgeschnittenen Prismen oder Platten, welche bei 172—174° (corr. 174—176°) schmelzen. Wegen seiner schönen Eigenschaften ist es auch zur Isolirung der Lyxonsäure brauchbar. Durch eine concentrirte Lösung von zweifach-basisch essigsaurem Blei wird das Lacton in gelinder Wärme als basisches Bleisalz gefällt; aber dasselbe löst sich wieder in einem Ueberschuss des Fällungsmittels besonders beim Erwärmen klar auf.

Das Phenylhydrazid entsteht sehr leicht beim Erwärmen des Lactons mit der gleichen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, wobei das anfangs klare Gemisch krystallinisch erstarrt. Aus heissem Alkohol scheidet sich dasselbe in farblosen, kleinen, meist kugelig verwachsenen speerartigen Krystallen ab, welche bei 162

bis 163° (corr. 164—165°) schmelzen und die Zusammensetzung $C_5H_9O_5N_2H_2C_6H_5$ haben.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_5N_2$.

Procente: C 51.56, H 6.25, N 10.94.

Gef. » » 51.47, » 6.44, » 10.66.

Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht und in kaltem Alkohol schwer löslich; sie lässt sich infolgedessen aus heissem Alkohol gut umkrystallisiren.

Verwandlung der Lyxonsäure in Xylonsäure. Dieselbe findet unter denselben Bedingungen wie die umgekehrte Reaction statt. Für den Versuch diente ganz reines Lyxonsäurelacton, welches mit der gleichen Menge Pyridin und der zehnfachen Menge Wasser 4 Stunden im Oelbad auf 135° erhitzt wurde. Nach Entfernung des Pyridins durch Baryt und der Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit durch Kochen mit Cadmiumcarbonat neutralisirt und nach Zusatz einer genügenden Menge von Bromcadmium auf Cadmiumxylonobromid verarbeitet. Die Menge des charakteristischen Salzes betrug 80 pCt. des angewandten Lactons, was einer Ausbeute von 32 pCt. der Theorie an Xylonsäure entspricht.

Lyxose.

Die Reduction des Lactons zum Zucker wird in der früher öfter beschriebenen Weise durch Schütteln der eiskalten 10 prozentigen wässrigen Lösung mit 2½ procentigem Natriumamalgam ausgeführt, wobei die Flüssigkeit durch häufigen Zusatz sehr kleiner Mengen von Schwefelsäure ganz schwach sauer gehalten werden muss. Der Wasserstoff wird nicht so vollkommen fixirt wie in ähnlichen Fällen; infolgedessen dauert die Operation länger und erfordert mehr Amalgam. Sie wurde unterbrochen, als auf 1 Theil Lacton 20 Theile Amalgam angewandt waren und eine Probe der Flüssigkeit die achtfache Menge Fehling'scher Lösung reducirte. Zur Isolirung des Zuckers wurde die Flüssigkeit, nachdem sie eine Stunde lang schwach alkalisch gestanden hatte, mit Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbade eingedampft und dann in die achtfache Menge siedenden absoluten Alkohols eingegossen. Die ausfallenden Natriumsalze müssen nochmals in möglichst wenig Wasser gelöst und wiederum in Alkohol eingetragen werden. Die alkoholischen Filtrate hinterlassen beim Verdampfen einen hellgelben Syrup, welcher ein Gemisch von Lyxose und organischen Natriumsalzen ist. Letztere bleiben zum grössten Theil zurück, wenn man die Masse abermals mit der 300 fachen Menge absolutem Alkohol längere Zeit auskocht. Beim Verdampfen erhält man dann einen Syrup, der verhältnissmässig wenig Asche mehr enthält. Da uns nur einige Gramm des Zuckers zur Verfügung

standen, so ist uns seine völlige Reinigung nicht gelungen. Wir haben auch kein charakteristisches Derivat gefunden. Das Phenylhydrazon ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und das Osazon ist nach Löslichkeit und Schmelzpunkt identisch mit dem Xylosazon. In ungefähr 10procentiger Lösung drehte der rohe Zucker bei weissem Lichte im Eindecimeterrohr 0,6° nach links. Selbstverständlich sind wir weit davon entfernt, diesen Werth auch für den reinen Zucker anzunehmen. Bei der schwachen Drehung ist es wohl möglich, dass die Verunreinigungen von erheblichem Einfluss sind und sogar das Zeichen der Drehung ändern.

Nach der oben angenommenen Configuration steht die Lyxose in naher Beziehung zu den Verbindungen der Dulcitreihe, und sie müsste bei Anlagerung von Blausäure *d*-Galactonsäure oder *d*-Talonsäure, beziehungsweise ein Gemisch dieser beiden liefern. Wir haben diesen theoretischen Schluss nur flüchtig prüfen können, da wir nur 1 g des Zuckers dafür verwenden konnten. Derselbe wurde in 1 ccm einer 20procentigen wässrigen Lösung von Blausäure aufgelöst. Die Reaction trat bald ein und nach 2 Tagen war die Flüssigkeit dunkelbraun gefärbt. Sie wurde nun mit überschüssigem Baryt gekocht, bis das Ammoniak verschwunden war, dann mit Schwefelsäure genau gefällt, mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat verdampft. Es blieb ein brauner Syrup, dessen Verarbeitung auf die Hexonsäuren uns nicht lohnend schien. Wir haben ihn deshalb sofort mit der fünffachen Menge verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 auf dem Wasserbade verdampft, um die zweibasischen Säuren zu bereiten, und es ist uns so gelungen, allerdings nur in kleiner Menge, eine farblose krystallisirte Säure zu gewinnen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich war, sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liess, gegen 215° unter Gasentwicklung schmolz und mithin alle Merkmale der Schleimsäure besass.

Der Versuch bedeutet also eine Verknüpfung der Dulcitgruppe mit der Lyxose und Xylose, wie dieselbe durch die Theorie vorausgesehen war. Mit um so grösserer Wahrscheinlichkeit darf man jetzt erwarten, dass die Lyxose auch durch den Abbau der Galactose nach dem schönen Verfahren von Wohl erhalten wird, und da Hr. Wohl uns mittheilte, dass er mit solchen Versuchen beschäftigt sei, so haben wir um so lieber auf die nähere Untersuchung des Zuckers verzichtet, da derselbe aller Wahrscheinlichkeit nach aus der Galactose viel leichter und billiger herzustellen ist.

101. M. M. Richter: Ein Beitrag zur Nomenclatur.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Dass die Nomenclaturfrage zufolge der im letzen Jahrzehnt erfolgten starken Vermehrung der Namen nachgerade zu einer brennenden geworden ist, wird wohl von Niemandem verneint. Jeder, der auf dem Gebiete der organischen Chemie thätig ist, empfindet auf Schritt und Tritt die wachsenden Schwierigkeiten und Verlegenheiten, welche die bisher im Gebrauch stehende, mehr oder weniger willkürliche Namengebung ihm bereitet. In ganz erhöhtem Maasse trifft dies bei denjenigen Fachgenossen zu, welche überwiegend literarisch thätig sind, so dass sie bei der Herstellung von Referaten oder bei Bearbeitung grösserer Sammelwerke oft nicht mehr ein und aus wissen und schliesslich in die Zwangslage versetzt werden, selbst zur Willkür ihre Zuflucht nehmen zu müssen.

Die hieraus sich ergebende und durch die sprachliche Trennung unserer Culturstaaten sich noch erhöhende Verschiedenartigkeit der Benennung eines und desselben chemischen Individuums, wie auch die verschiedenartige Kennzeichnung des chemischen Ortes bei Substitutionen führen zu Verwirrungen schlimmster Art.

Der allenthalben hervorgetretene Wunsch, diesem unhaltbaren Zustande ein Ende zu bereiten, hat schon vor Jahren eine Anzahl hervorragender Fachgenossen in Paris und Genf zusammengeführt; die Ergebnisse der ebenso mühevollen als verdienstlichen Arbeit dieser Männer sind seiner Zeit in den »Berichten«[1]) mitgetheilt worden.

Es liegt aber in der Natur solcher internationalen Zusammenkünfte, besonders wenn wir ihre kurze Dauer und die oft unzulänglichen Vorarbeiten in Betracht ziehen, dass Vorschläge gemacht und manche Beschlüsse gefasst werden, die sich hinterher als übereilt und nicht nach allen Seiten hin ausgetragen erweisen. Nach meiner Ansicht müsste, um durch einen solchen Congress zu dauernd guten Resultaten zu gelangen, durch eine Reihe von in der Fachpresse zur Publication gelangten Meinungsäusserungen erst der Boden gewonnen werden, auf dem sich ein festes und haltbares Nomenclaturgebäude aufrichten liesse. In Paris und Genf ist Manches zur — allerdings vorläufigen — Annahme gelangt und gewissermaassen als System hingestellt, welches aber noch manche Unebenheiten aufweist.

Obwohl ich mir nun sagen muss, dass es heute schon an der Zeit wäre, eine Reihe dort gebahnter, aber schwer gangbarer Wege zur Sprache zu bringen, so halte ich es doch nicht für opportun, ein bestimmtes Urtheil abzugeben. Denn einerseits müssen wir

[1]) Diese Berichte 26, 1595.

die weiteren Beschlüsse dieser Commission abwarten, und zum zweiten wäre es immerhin eine bedenkliche Sache, wenn in einer so eminent wichtigen Frage ein Einzelner schon nach einer kurzen Spanne Zeit an einem Gebäude rütteln wollte, an dessen wenn auch nur provisorischem Aufbau so viele hervorragende Meister mitgearbeitet haben. Handelt es sich aber darum, zu dem nothwendigen definitiven Bau Material beizutragen, oder für gewisse von der Nomenclatur-Commission absichtlich einstweilen ausgeschlossene und bislang auch von anderer Seite nicht in Angriff genommene Gebiete fundamentale Vorschläge zu machen, so soll auch seitens des Einzelnen damit nicht zurückgehalten werden. Und von diesem Gesichtspunkte aus möge der Leser die nachfolgenden Darstellungen einer Prüfung unterziehen.

Ich habe hier im Speciellen die Regelung der Nomenclatur der ringartig angeordneten Verbindungen im Auge und werde mich also mit diesen und den Combinationen der offenen und geschlossenen Ketten beschäftigen. Wer die Bestrebungen auf diesem Gebiet in den letzten zehn Jahren mit aufmerksamem Auge verfolgt hat, wird sich nicht der Einsicht verschliessen können — und dies möge ein Mahnruf an alle Fachgenossen sein —, dass es hohe Zeit ist, auf dem Gebiet der systemlosen Namengebung Wandel zu schaffen.

Die Ansicht mir befreundeter Fachgenossen geht darauf hinaus, für jede ringartig angeordnete einfachste, also wasserstoffärmste Verbindung einen willkürlichen Eigennamen aufzustellen. Die Ausführung dieses Gedankens würde uns aber nöthigen, nicht nur Hunderte, sondern viele Tausende Trivialnamen — von Fall zu Fall — geradezu zu erfinden, denn es kommen nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch solche Ringe in Betracht, welche an Stelle des Kohlenstoffes die Elemente O, S, Se, N, P u. s. f. enthalten können. Wohin ein derartiges, an das Bestehende sich anlehnendes System führen dürfte, liegt klar zu Tage: die Zahl der Eigennamen würde, sofern man überhaupt im Stande wäre, solche möglichst unterschiedlich und in beliebiger Menge zu erzeugen, progressiv anschwellen und damit den gewünschten Nutzeffect illusorisch machen.

Diese Erwägung, und weil wir auf diesem Wege in Wirnisse und zu sprachlichen Ungeheuerlichkeiten gelangen werden, muss uns veranlassen, den Hebel tiefer anzusetzen; sie führt uns logischerweise zu der Forderung: **Beseitigung aller Eigennamen**, sofern es sich nicht um Verbindungen unbekannter Constitution handelt.

Ich werde mir in Nachstehendem erlauben, die hier ausgesprochene Ansicht weiter auszuführen und bemerke nebenher, dass ich mich zur Veröffentlichung dieser schon seit längerer Zeit fertig gestellten Arbeit lediglich durch eine Anregung des Prof. Beilstein und anderer mir befreundeten Gelehrten habe bestimmen lassen, welche Herren dieses System zur öffentlichen Discussion gestellt wissen wollen.

Die Erkenntniss also, dass es nicht möglich sein wird, für jede cyklisch angeordnete Verbindung einen besonderen Eigennamen aufzustellen, brachte mich auf den Gedanken, nicht für jede einzelne ringartige Verbindung, sondern für jede Ringklasse einen Namen zu finden und führte mich schliesslich im Verfolg dieses Gedankens dahin, von einer Benennung der Verbindungen definitiv Abstand zu nehmen und nur den einzelnen Ringsystemen ihrer Form nach eindeutige Namen zu ertheilen.

Es handelt sich also darum, für jeden Ring als solchen, bezw. jedes Ringsystem einen Namen zu finden, ohne Rücksicht auf die als Glieder fungirenden Elemente. Möge ein 6-Ring nur Methingruppen (Benzol) enthalten oder ein Sauerstoffatom (Pyron) oder ein Stickstoffatom (Pyridin) — stets und immer soll der betreffende zu wählende Name davon Zeugniss ablegen, dass diesen genannten Verbindungen die Form des 6-Ringes zu Grunde liegt. Welche Veränderung dieser Name beim Eintritt der einzelnen Elemente (C, O, S, Se, N, P etc.) in den Ring erfährt, wird weiter unten behandelt werden.

Auch bei den Ringsystemen soll die gleiche Bezeichnungsweise Platz greifen. Ein z. B. aus zwei 6-Ringen und einem 5-Ring bestehendes Ringsystem soll stets durch den gleichen Namen ausgedrückt werden, wobei es zunächst ganz gleichgültig bleibt, wie diese Ringe gegenseitig im Raum zu einander gelagert sind und aus welchen Elementen die einzelnen Glieder bestehen.

Es dürfte sich empfehlen, für den 3- und 4-Ring die Bezeichnung Propen und Buten und für die folgenden Ringe die griechischen Zahlworte, endend mit der Silbe »en«, anzuwenden.

3-Ring: Propen	8-Ring: Okten
4-Ring: Buten	9-Ring: Nonen
5-Ring: Penten	10-Ring: Deken
6-Ring: Hexen	23-Ring: Trikosen
7-Ring: Hepten	35-Ring: Pentatriakonten u. s. f.

Ein aus zwei 6-Ringen bestehendes Ringsystem erhält also den Namen Dihexen, ein aus zwei 6-Ringen und einem 5-Ring bestehendes Ringsystem den Namen Dihexenpenten u. s. f.

Auch bei complicirteren Ringsystemen dürfte diese Namengebung auf keine Schwierigkeiten stossen, da dieselbe rein mechanisch durch Summirung der vorhandenen Ringe erfolgt.

Im Interesse der Einheitlichkeit der Namen möge die Regel gelten: die Ringe höherer Ordnung gehen denen niederer Ordnung voran.

Der Name Dekenhexahexendipenten würde z. B. ausdrücken, dass das Ringsystem aus einem 10-Ring, sechs 6-Ringen und zwei 5-Ringen zusammengesetzt ist.

Die vollkommene Uebereinstimmung der hier gewählten Ringbezeichnungen mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe macht es selbstverständlich erforderlich, dieselben äusserlich zu kennzeichnen und ist dies wohl am einfachsten zu erreichen durch Voranstellung eines die Situation völlig kennzeichnenden Präfixes. Die Auswahl eines solchen stösst nun aber auf erhebliche Schwierigkeiten, denn dasselbe muss, wenn es alle Thatsachen zum Ausdruck bringen soll, nicht nur die Anzahl der Ringe und ferner die Gliederanzahl eines jeden Ringes, sondern auch die Anordnung der einzelnen Ringe zu einander im Raum anzeigen. Ich habe hierfür keine einfachere Zeichenanordnung finden können, als die in den nachstehenden Beispielen angewendete:

(3)	Propen	(6)(6)(5)	Dihexenpenten
(4)	Buten	(6)(5)(6)	»
(5)	Penten	(5) (6)(6)	»
(6)	Hexen	(6)(6)(6)	Trihexen
(6)(5)	Hexenpenten	(6) (6)(6)	»
(6)(6)	Dihexen	(6) (6)(6)	»

Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass von der Nomenclatur-Commission für die ringartige Anordnung bereits der Ausdruck »Cyklo« geschaffen worden ist. Derselbe bietet für den vorliegenden Zweck jedoch zu wenig und ist — weil eine Wortbildung — an sich kaum geeignet, ein Präfix abzugeben; im Sprachgebrauch dagegen — also im Gegensatz zum Register — möge dieser Ausdruck erhalten bleiben.

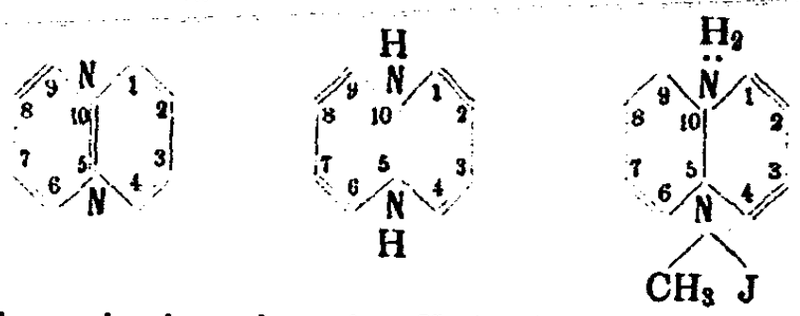
Die Kennzeichnung des chemischen Ortes in einem Ringsystem erfolgt am einfachsten durch arabische Ziffern. Es erweist sich hierbei aber als dringend nothwendig, sämmtlichen Gliedern, auch dann, wenn sie keinen substituirbaren Wasserstoff besitzen, Ziffern zuzuertheilen. Die heute für das Naphten (Naphtalin) geltenden Stellungsbezeichnungen würden also wie folgt abzuändern sein.



Diese, soweit mir bekannt, bislang noch nicht gestellte Forderung findet in mehrfacher Richtung ihre Begründung. Zunächst erscheint es durchaus unlogisch, in einem aus zehn Gliedern bestehenden Ringsystem nur acht Glieder zu bezeichnen; es liegt kein Grund vor, zwei Glieder einfach auszuschliessen. Dass zwei Kohlenstoffatome

(z. B. im Naphtalin oder Chinolin) keinen Wasserstoff besitzen, also nicht mehr als reactionsfähig gelten können, kann nicht als Grund dafür in's Feld geführt werden, denn es steht nichts im Wege, an diese beiden Kohlenstoffatome, unter Lösung der doppelten Bindung, Wasserstoff anzulagern.

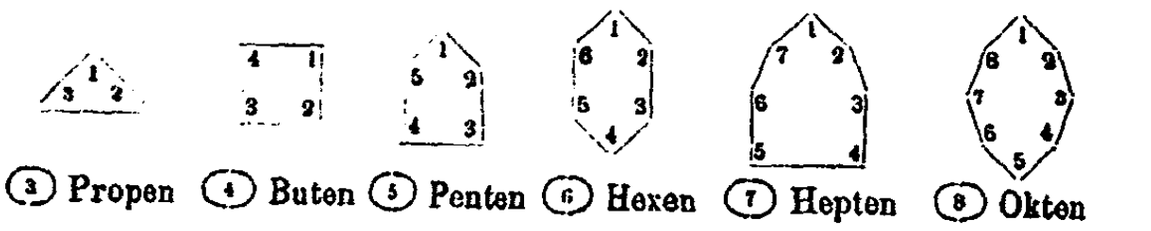
Die Stellung der beiden Wasserstoffatome kann aber nach der alten Bezeichnungsweise nicht angegeben werden! Meinem Vorschlage gemäss wäre dieser Kohlenwasserstoff als ein 5, 10-Dihydronaphtalin zu bezeichnen. Auch in den Fällen, in welchen in einem Ringsystem ein Stickstoffatom zwei Ringen gleichzeitig angehört, würden durch den Uebergang des dreiwerthigen Stickstoffs in den fünfwerthigen Verhältnisse herbeigeführt werden, welche es unumgänglich nothwendig machen, scheinbar nicht reactionsfähige Glieder mit Ziffern zu versehen.



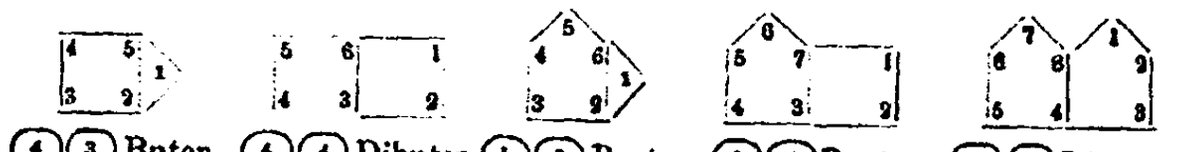
Der Einwand, dass derartige Verbindungen in absehbarer Zeit wahrscheinlich nicht aufgefunden werden, ist pure abzuweisen, denn solche Verbindungen sind bereits, allerdings nur in wenigen Formen bekannt. Auch die offene Frage, wie zukünftig Ringsysteme zu bezeichnen sein werden, in welchen Stickstoff (oder ein anderes Element) gleichzeitig verschiedenen Ringen angehört, kann nur dann gelöst werden, wenn sämmtliche Glieder durch Zahlen festgelegt sind.

Ueber die Anordnung der Ziffern innerhalb des Ringsystems, d. h. bei welchem Gliede die Zählung zu beginnen hat, wird die Nomenclatur-Commission zu entscheiden haben; ich betrachte die nachstehende von mir angewandte Zahlenanordnung daher auch nur als eine provisorische.

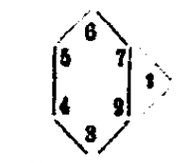
Die hier abgebildeten Ringsysteme repräsentiren die einfachsten Formen, welche zunächst in Betracht kommen.



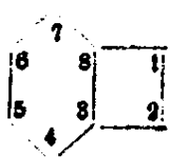
(3) Propen (4) Buten (5) Penten (6) Hexen (7) Hepten (8) Okten



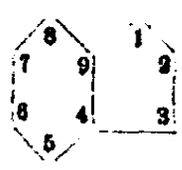
(4)(3) Buten-propen (4)(4) Dibuten (5)(3) Penten-propen (5)(4) Penten-buten (5)(5) Dipenten



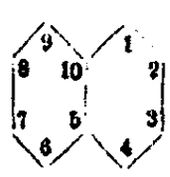
(6)(3) Hexen-propen



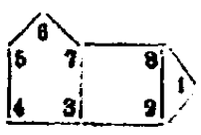
(6)(4) Hexen-buten



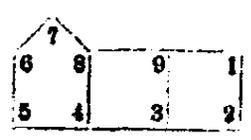
(6)(5) Hexen-penten



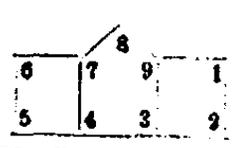
(6)(6) Dihexen



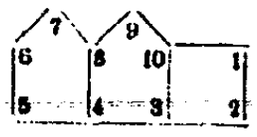
(5)(4)(3) Penten-butenpropen



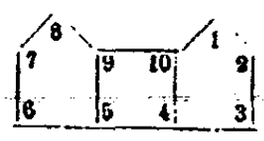
(5)(4)(4) Penten-dibuten



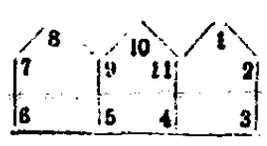
(4)(5)(4) Penten-dibuten



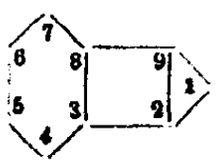
(5)(5)(4) Dipentenbuten



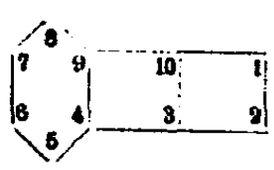
(5)(4)(5) Dipentenbuten



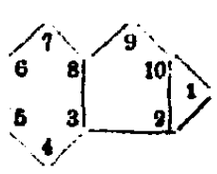
(5)(5)(5) Tripenten



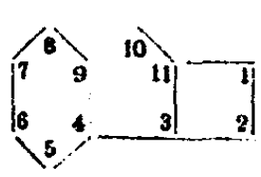
(6)(4)(3) Hexen-butenpropen



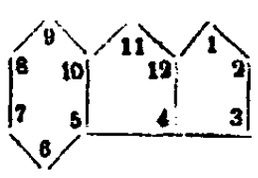
(6)(4)(4) Hexen-dibuten



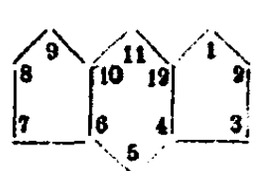
(6)(5)(3) Hexen-pentenpropen



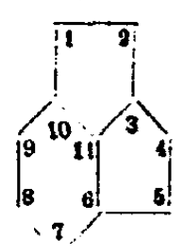
(6)(5)(4) Hexen-pentenbuten



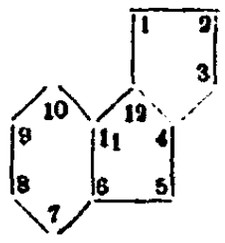
(6)(5)(5) Hexendipenten



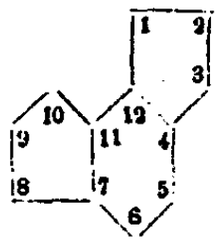
(5)(6)(5) Form



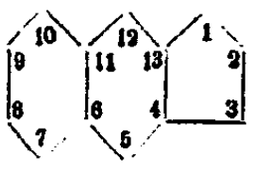
(6)(5) Form



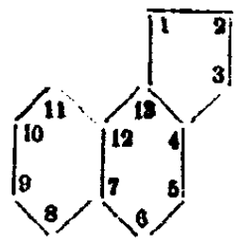
(6)(5) Form



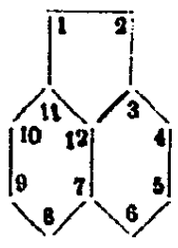
(5)(6) Form



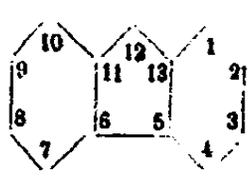
(6)(6)(5) Dihexen-penten



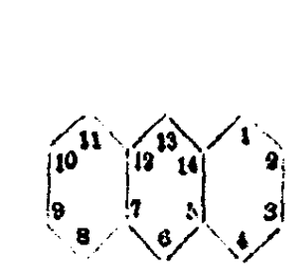
(6)(6) Form



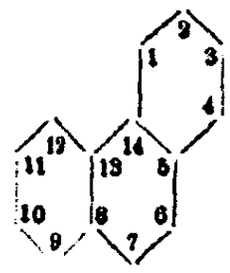
(6)(6) Form



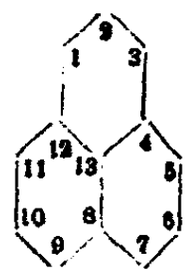
(6)(5)(6) Form



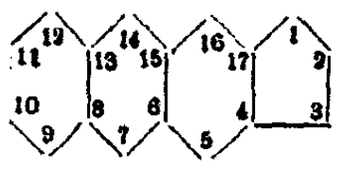
(6)(6)(6) Trihexen



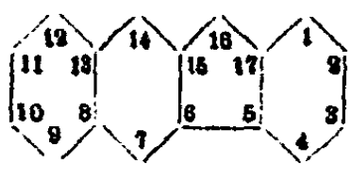
(6)
(6)(6) Form



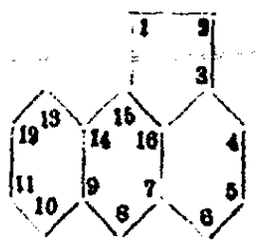
(6)
(6)(6) Form



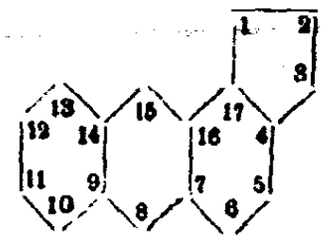
(6)(6)(6)(5) Trihexenpenten



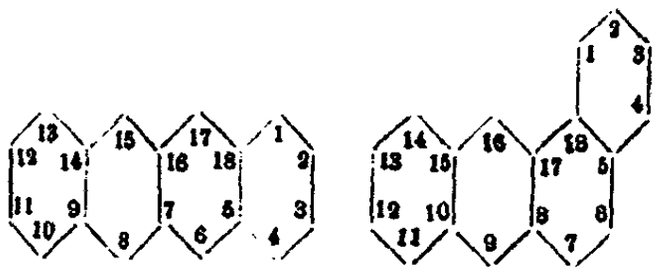
(6)(6)(5)(6) Form



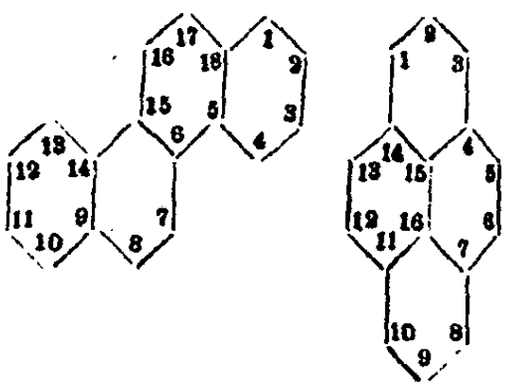
(5)
(6)(6)(6) Form



(5)
(6)(6)(6) Form

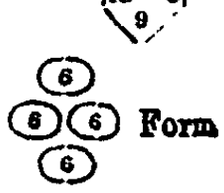


(6)(6)(6)(6) Tetrahexen

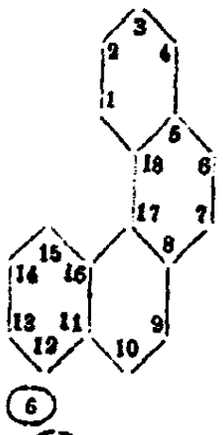


(6)
(6)(6)(6) Form

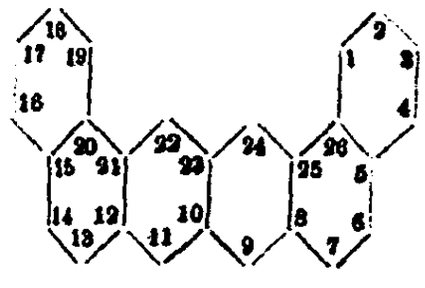
(6)(6) Form



(6)
(6)(6) Form



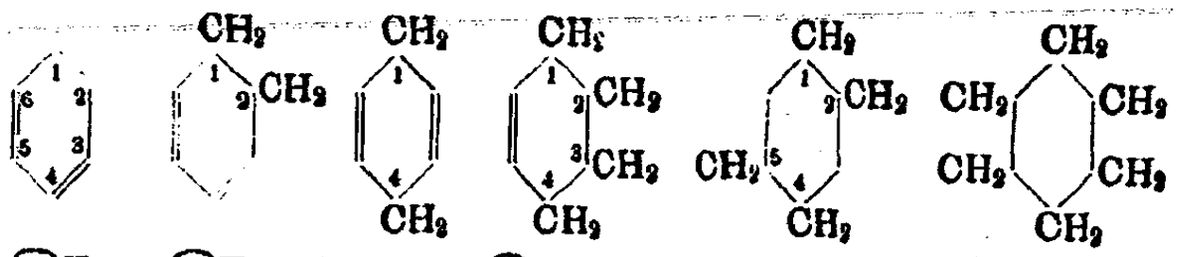
(6)
(6)(6) Tetrahexen



(6)(6)
(6)(6)(6)(6) Hexahexen

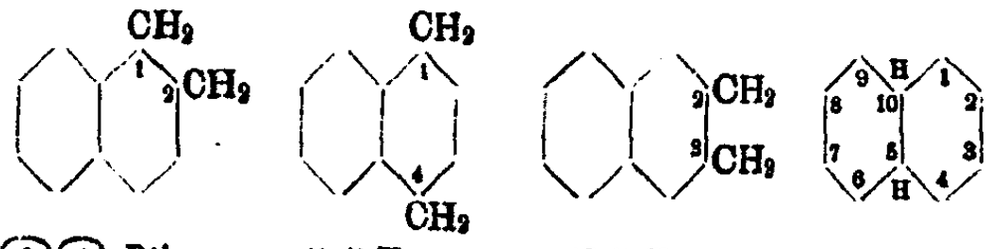
Nachdem dergestalt die Namen und Ortsstellungen sowohl der einfachen Ringe wie der Ringsysteme festgelegt sind, handelt es sich darum, ausgehend von diesen Namen, die einfachsten, Kohlenstoff enthaltenden Ringe (Kohlenwasserstoffe) wie auch die andere Elemente enthaltenden Ringe zu benennen. Der Einfachheit wegen schlage ich vor, den für die Ringform geltenden Namen auch für den wasserstoffärmsten Kohlenwasserstoff dieser Ringform anzuwenden.

Der Name für den wasserstoffärmsten Kohlenwasserstoff des 6 Ringes lautet demgemäss ⑥Hexen. Die wasserstoffreicheren Formen des 6 Ringes sind als Hydroderivate aufzufassen, und benutze ich hier für »hydro« schon gleich die erst später ausführlich zu erörternde Bezeichnung »hydren«. Die Methingruppen sind in den nachfolgenden Beispielen nicht näher gekennzeichnet:



⑥Hexen (Benzol) ⑥Hexendihydren (1,2) (1,4)-Form ⑥Hexentetrahydren (1,2,3,4) (1,2,4,5)-Form ⑥Hexenhexahydren.

Der wasserstoffärmste Kohlenwasserstoff des aus zwei 6 Ringen bestehenden Ringsystems (Dihexen) lautet ⑥⑥ Dihexen (Naphtalin). Von den wasserstoffreicheren Formen desselben sind theoretisch denkbar:



⑥⑥ Dihexendihydren (1,2) (1,4)-Form (2,3)-Form (5,10)-Form.

Ihnen schliessen sich die Tetra-, Hexa-, Okto- und Dekahydrenderivate an. Für diejenigen Ringe, welche ausser Kohlenstoff noch ein weiteres Element enthalten, kommen insbesondere die nachstehenden Elemente und Gruppen: O, S, Se, NH, PH, SO_2, N, P, As etc. in Betracht, für welche ich nachstehende Namen in Vorschlag bringe.

O	Oxen	NH	Azen	N	Azin	J^{III}	Jodin
S	Sulfen	PH	Phosphen	P	Phosphin	J^{V}	Jodonium
Se	Selen	SO_2	Sulfonen	As	Arsin	N^{V}	Azonium

Für die zweiwerthigen Elemente und Gruppen lautet die Bezeichnung auf »en«, für die dreiwerthigen Elemente auf »in« aus.

Die Aufstellung der Namen erfolgt wiederum rein mechanisch durch Voranstellung des Ringbegriffes und Summirung der eintretenden Elemente und Gruppen. Das Furan (Furfuran) erhält den Namen

⑤ Pentenoxen (1); das Thiophen ⑤ Pentensulfen (1); das Pyrrol ⑤ Pentenazen (1); das Imidazol ⑤ Pentenazenazin (1,3); das Pyridin ⑥ Hexenazin (1); das Chinolin ⑥⑥ Dihexenazin (1); das Isochinolin ⑥⑥ Dihexenazin (2) u. s. f.

Es wird sich empfehlen, den eigentlichen Namen der Verbindung zusammenhängend zu schreiben und die Stellungsbezeichnungen für die einzelnen Ringelemente in Klammern zu setzen, im Gegensatz zu den in den Ring als Substituenten eintretenden und räumlich zu trennenden Elementen und Gruppen, z. B. Pentenazenazin(1,3)-methyl-4-nitro-5 (5-Nitro-4-methylimidazol).

Treten die Ringe als Radicale auf, so erhalten die Namen die bekannte Endung »yl«, also ⑥ Hexenyl (Phenyl); ⑥⑥ Dihexenyl (Naphtyl); ⑥ Hexenazinyl (Pyridyl) u. s. f.

Auch für den Fall, dass in einem Ring kein einziges Glied aus Kohlenstoff besteht, bleibt die Art der Namengebung die gleiche. Ein aus einem O-Atom, einer NH-Gruppe und vier N-Atomen bestehender 6 Ring erhält den Namen ⑥ Hexenoxenazentetrazin.

Derartige Kohlenstoff nicht enthaltende Ringe gewinnen für die organische Chemie allerdings erst dann Bedeutung, sobald in den Ring Radicale als Substituenten eintreten oder Anlagerung kohlenstoffhaltiger Verbindungen, z. B. der Alkyljodide an N, stattfindet. Verbindungen solcher Art sind aber bereits bekannt, z. B. die Diazobenzolsäure (Benzolazoxyhydrat), welcher nach Hantzsch [1]) die

Structur $(HO)N\overset{O}{\underset{3}{\overset{|}{<}}}\overset{1}{\underset{2}{>}}N.C_6H_5$ zukommen soll.

③ Propenoxendiazen(1,2,3)-⑥ Hexenyl-2-ol-3.

Es erübrigt vielleicht noch, um verschiedenen Schreibweisen vorzubeugen, die Nummerirung der auch andere Elemente als Kohlenstoff enthaltenden Ringe gesetzmässig festzulegen. Für die hier hauptsächlich in Betracht kommenden Elemente und Gruppen könnte daher folgende Reihenfolge maassgebend sein: O, S, Se, NH, PH, SO_2, N, P, As, J^{III}, J^{V}, N^{V} . . . . . CH_2.

Der Name eines 5 Ringes, welcher O und N als Glieder enthält, dürfte demgemäss nur ⑤ Pentenoxenazin und nicht etwa ⑤ Pentenazinoxen lauten.

Es hat sich ferner als nothwendig erwiesen, für die CH_2-Gruppe, welche in einem Ring auch einzeln oder unpaar auftreten kann, noch einen besonderen Inbegriff aufzustellen. Ich schlage hierfür in Ermangelung eines besseren das Wort »Hydren« vor, mit der Maassgabe, dass er dem Hauptnamen gleichfalls einverleibt werden und

[1]) Diese Berichte 27, 1730.

bezüglich seiner Stellung nach den ringbildenden Elementen rangiren, also an letzter Stelle im Hauptnamen stehen soll[1]).

Zu den nachstehenden Beispielen bemerke ich, dass es für das zu Grunde gelegte System völlig irrelevant bleibt, ob die von mir gewählten Namen und Stellungsbezeichnungen auch immer den Beifall der Fachgenossen finden oder nicht. Ich meine, dass dies eine nebensächliche Frage ist, welche auf die eine oder andere Weise — am besten durch die Nomenclatur-Commission — ihre befriedigende Erledigung finden möge. Ob dieses System, welches in den nachstehenden Beispielen auf nicht nur bekannte, sondern auch völlig unbekannte Ringformen Anwendung findet, folgerichtig und eindeutig ist, mögen diese Beispiele selbst darthun.



③ Propenhydren (1)



③ Propentrihydren (1,2,3)



③ Propenoxen (1)



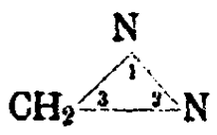
③ Propenoxendiazen (1,2,3).



③ Propenazen (1)



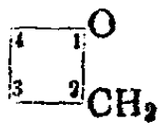
③ Propenazendihydren-(1,2,3)-dion-2,3 (Imid der Oxalsäure)



③ Propendiazinhydren (1,2,3)



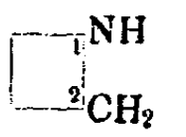
③ Propenazendiazin (1,2,3)



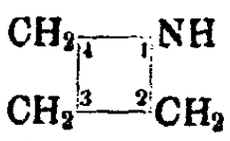
④ Butenoxenhydren (1,2)



④ Butenazin (1)



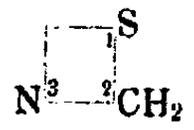
④ Butenazenhydren (1,2)



④ Butenazentrihydren (1,2,3,4).



④ Butendisulfendihydren (1,3,2,4)



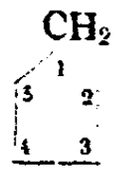
④ Butensulfenazinhydren (1,3,2)



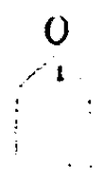
④ Butendiazin (1,3)



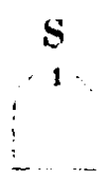
④ Butendiazendihydren-(1,3,2,4)-on-4.



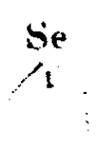
⑤ Pentenhydren (1)



⑤ Pentenoxen (1) (Furfuran)



⑤ Pentensulfen (1) (Thiophen)



⑤ Pentenselen (1)

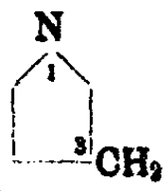
[1]) Die CH-Gruppe, welche gleichfalls, allerdings nur in sehr wenigen Fällen, zum Ausdruck gebracht werden muss. kann den Namen »Hydrin« erhalten.



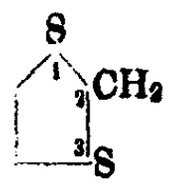
⑤ Pentenazen (1) (Pyrrol)



⑤ Pentenphosphen (1)



⑤ Pentenazinhydren (1,3) (Isopyrrol)



⑤ Pentendisulfenhydren (1,3,2).



⑤ Pentenoxenazin (1,2) (Isoxazol)



(1,3)-Form (Oxazol)



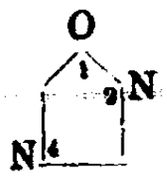
⑤ Pentenazenazin (1,2) (Pyrazol)



(1,3)-Form (Imidazol).



⑤ Pentenoxendiazin (1,2,3)



(1,2,4)-Form



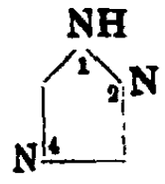
(1,2,5)-Form (Furazan)



(1,3,4)-Form.



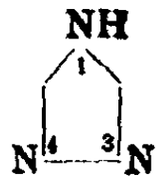
⑤ Pentenazendiazin (1,2,3)



(1,2,4)-Form



(1,2,5)-Form



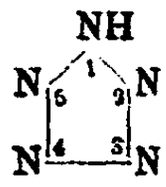
(1,3,4)-Form.



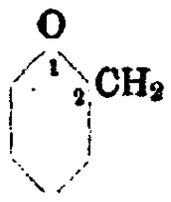
⑤ Pentenazentriazin (1,2,3,4)



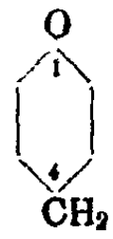
(1,2,3,5)-Form



⑤ Pentenazentetrazin (1,2,3,4,5)



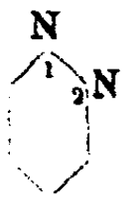
⑥ Hexenoxenhydren (1,2)



(1,4)-Form



⑥ Hexenazin (1) (Pyridin)



⑥ Hexendiazin (1,2) (Pyridazin)



(1,3)-Form (Pyrimidin)



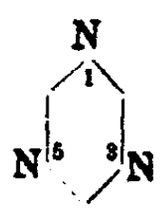
(1,4)-Form (Pyrazin).



⑥ Hexentriazin (1,2,3)



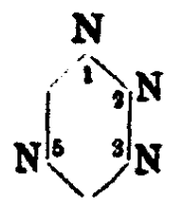
(1,2,4)-Form



(1,3,5)-Form



⑥ Hexentetrazin (1,2,3,4)



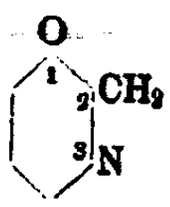
(1,2,3,5)-Form



(1,2,4,5)-Form



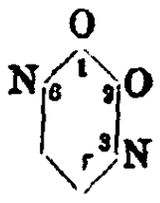
⑥ Hexenpentazin (1,2,3,4,5)



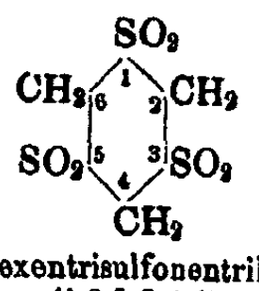
⑥ Hexenoxenazinhydren (1,3,2)



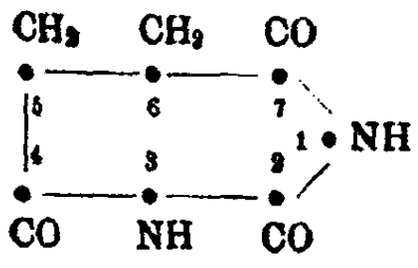
(1,3,4)-Form



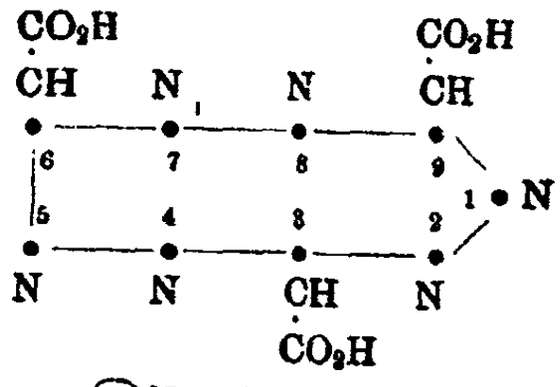
⑥ Hexendioxendiazin (1,2,3,6)



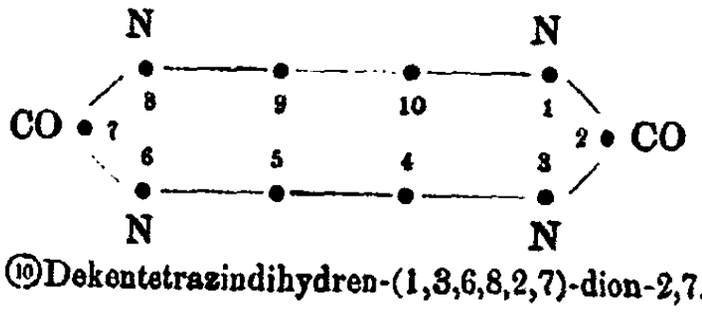
⑥ Hexentrisulfonentrihyden (1,3,5,2,4,6) (Cyklotrimethylentrisulfon).



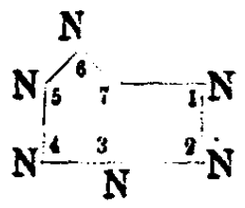
⑦ Heptendiazenpentahydren-(1,3,2,4,5,6,7)-trion-2,4,7. (Succinylharnstoff).



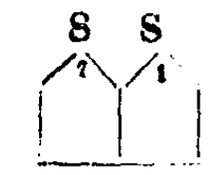
⑨ Nonenhexazintrihydren-(1,2,4,5,7,8,3,6,9)-trimethylsäure-3,6,9 (Triazoessigsäure).



⑩ Dekentetrazindihydren-(1,3,6,8,2,7)-dion-2,7.



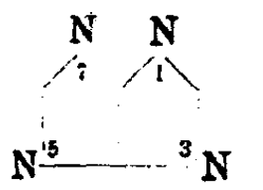
(5)(4) Pentenbutenhexazin (1,2,3,4,5,6) (Diazotetrazol).



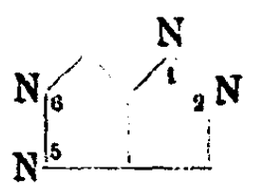
(5)(5) Dipentendisulfen (1,7) (Bithiophen)



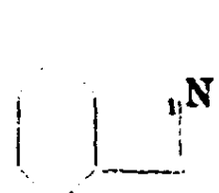
(5)(5) Dipentenoxenazenazin (1,2,3).



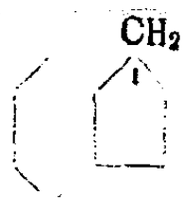
(5)(5) Dipententetrazin (1,3,5,7)



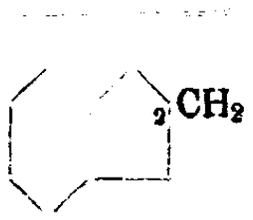
(1,2,5,6)-Form



(6)(4) Hexenbutenazin (1)



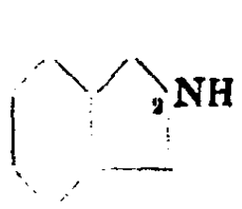
(6)(5) Hexenpentenhydren (1) (Inden)



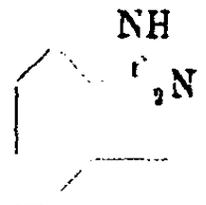
(2)-Form (Isoinden)



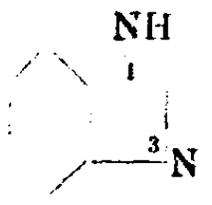
(6)(5) Hexenpentenazen (1) (Indol)



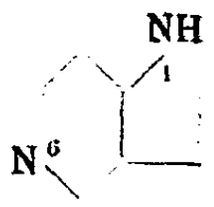
(2)-Form (Isoindol).



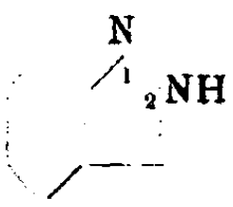
(6)(5) Hexenpentenazenazin (1,2) (Isoindazol).



(1,3)-Form (Benzimidazol)



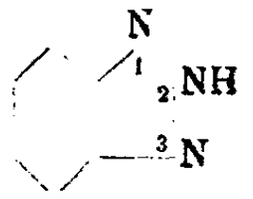
(1,6)-Form



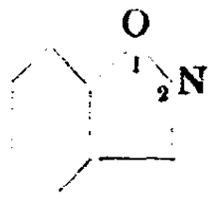
(2,1)-Form (Indazol).



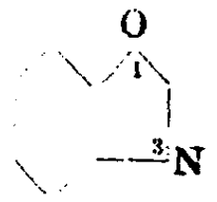
(6)(5) Hexenpentenazendiazin (1,2,3)



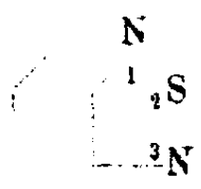
(2,1,3)-Form



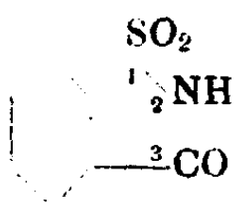
(6)(5) Hexenpentenoxenazin (1,2) (Indoxazen)



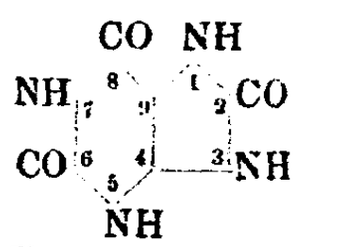
(1,3)-Form (Benzoxazol)



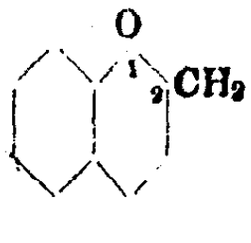
(6)(5) Hexenpentensulfendiazin (2,1,3) (Piazthiol)



(6)(5) Hexenpentenazensulfonenhydren-(2,1,3)-on-3 (Saccharin)



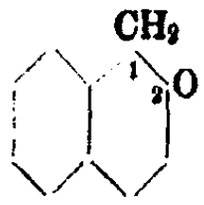
(6)(5) Hexenpententetrazentrihydren-(1,3,5,7,2,6,8)-trion-2,6,8 (Harnsäure).



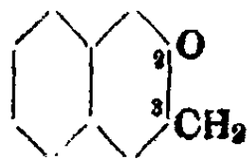
(6)(6) Dihexenoxenhydren (1,2)



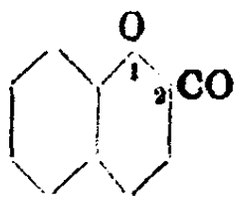
(1,4)-Form



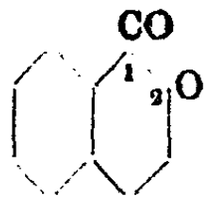
(2,1)-Form



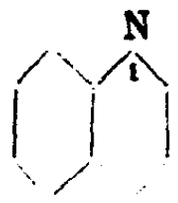
(2,3)-Form



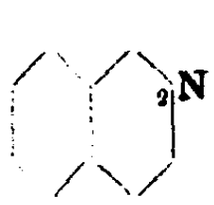
(6)(6) Dihexenoxenhydren-(1,2)-on-2 (Cumarin)



(2,1)-on-1-Form (Isocumarin)



(6)(6) Dihexenazin (1) (Chinolin)



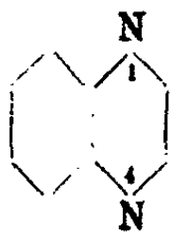
(2)-Form (Isochinolin).



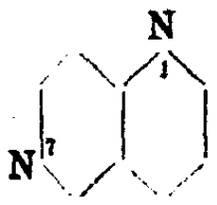
(6)(6) Dihexendiazin (1,2) (Cinnolin)



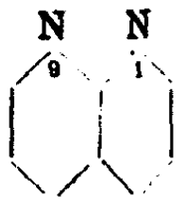
(1,3)-Form (Chinazolin)



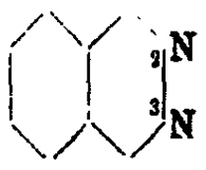
(1,4)-Form (Chinoxalin)



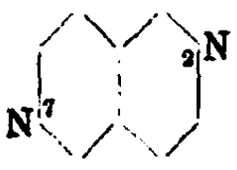
(1,7)-Form



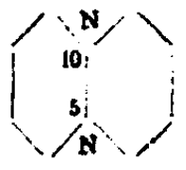
(1,9)-Form (Naphtyridin)



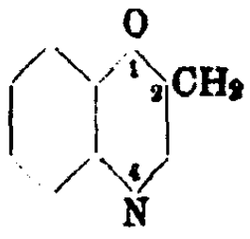
(2,3)-Form (Phtalazin)



(2,7)-Form



(5,10)-Form



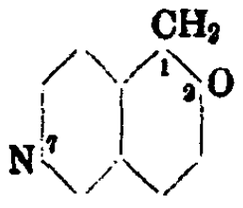
(6)(6) Dihexenoxenazinhydren (1,4,2)



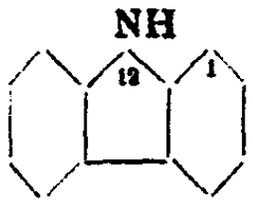
(2,8,1)-Form



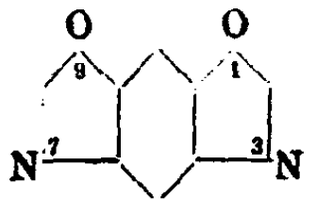
(2,4,1)-Form



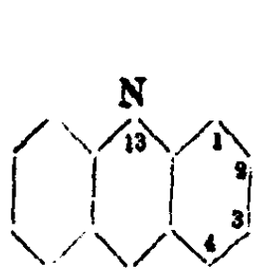
(2,7,1) Form



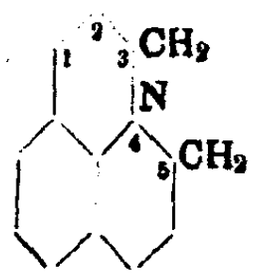
(6)(5)(6) Dihexenpentenazen (12) (Carbazol)



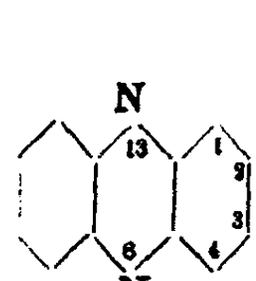
(5)(5)(5) Hexendipentendioxendiazin (1,9,3,7).



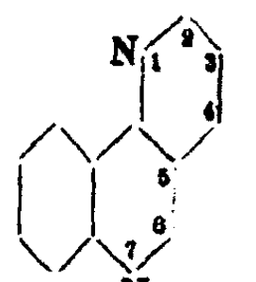
(6)(6)(6) Trihexenazin (13) (Akridin)



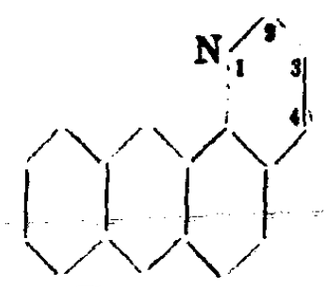
(6)(6)(6) Trihexenazindihydren (4,3,5) (Julol)



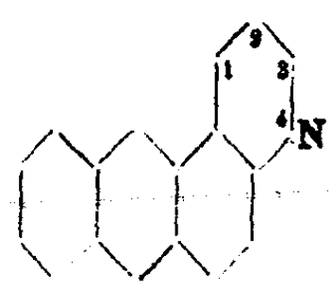
(6)(6)(6) Trihexendiazin (6,13) (Phenazin)



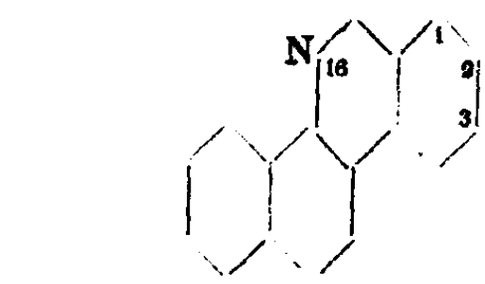
(6)(6)(6) Trihexendiazin (1,7) (Chinochinolin).



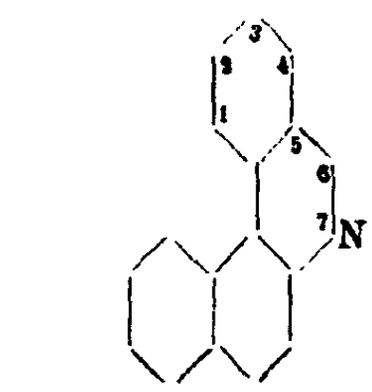
(6)(6)(6)(6) Tetrahexenazin (1) (α-Anthrachinolin)



(4) Form (β-Anthrachinolin).

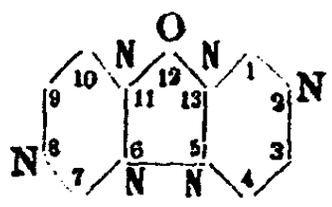


(6)(6)(6)(6) Tetrahexenazin (16) (α-Chrysidin)

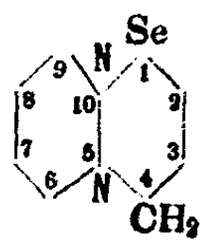


(6)(6)(6)(6) Tetrahexenazin (7) (β-Chrysidin)

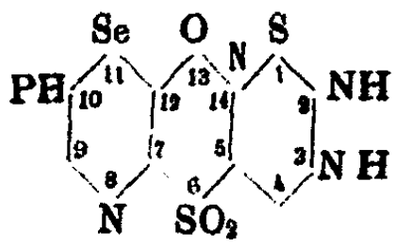
Die vorstehend durchgeführten Beispiele zeigen klar, dass nach diesem System nennenswerthe Schwierigkeiten bei der Namengebung nicht bestehen. Um die Durchführbarkeit derselben aber auch für complicirtere Ringformen, deren Auffindung in absehbarer Zeit kaum zu gewärtigen ist, darzuthun, mögen noch einige weitere Beispiele Platz finden.



(6)(5)(6) Dihexenpentenoxenhexazin (12,2,5,6,8,11,13)



(6)(6) Dihexenselendiazinhydren (1,5,10,4)



(6)(6)(6) Trihexenoxensulfenselendiazenphosphensulfonendiazin (13,1,11,2,3,10,6,8,14)

Diese Beispiele sind geeignet, zu zeigen, wie nothwendig es ist, sämmtlichen in der Ringstellung befindlichen Elementen Stellungsbezeichnungen, nämlich Ziffern zuzuertheilen.

Ich wende mich nun zu den combinirten Verbindungen, welche offene und geschlossene Ketten gleichzeitig enthalten. Der internationalen Nomenclatur-Commission wird es vorbehalten bleiben, darüber Bestimmung zu treffen, in welchen Fällen die offene und in welchen Fällen die geschlossene Kette als Hauptname zu fungiren hat. So werden also ganz bestimmte Regeln geschaffen werden müssen, ob z. B. in Zukunft das Methylbenzol als ein ⑥ Hexen-methyl oder als ein Methan-⑥-hexenyl zu bezeichnen ist, und ob ferner das Diphenylmethan als Methan-di-⑥hexenyl und das Triphenylmethan als Methan-tri-⑥hexenyl oder in anderer Weise zum Ausdruck gelangen soll, diese Frage wird ohne Zweifel ganz leicht ihre Erledigung finden.

Als ein geradezu wunder Punkt muss aber der für offene und geschlossene Ketten gemeinsam eingeführte Stellungsnachweis mittels Ziffern bezeichnet werden.

Bereits A. v. Baeyer hat vor etwa zwölf Jahren[1]) seine warnende Stimme erhoben, in dieser Beziehung nicht zu weit zu gehen und der Beibehaltung der griechischen Buchstaben für die offenen Ketten das Wort geredet. Und in der That verdient dieser Gedanke ernste Würdigung. Es muss auf die eine oder andere Weise eine Aenderung geschaffen werden um die chemischen Orte offener und geschlossener Ketten scharf von einander unterscheiden zu können. Bedauerlich bleibt es, dass die traditionellen griechischen Buchstaben ihrer geringen Anzahl wegen nicht zur Anwendung gelangen können, denn schon bei Ketten mit mehr als 24 Gliedern ist der Stellungsnachweis nicht mehr zu führen.

Ich halte es zum schnellen Verständniss für unumgänglich nothwendig, dem Auge beim Ueberschauen des geschriebenen oder gedruckten Wortes zu Hülfe zu kommen, und werde die Vorzüge derartig figürlich verschiedener Stellungsbezeichnungen in nachfolgenden Beispielen zum Ausdruck zu bringen suchen. Es ist zweifellos, dass für diesen Zweck nur die arabischen Ziffern zur Verfügung stehen, und es wird nun darauf ankommen, geeignete Unterschiede für dieselben aufzufinden. Von den mannigfachen Combinationen, welche in Vorschlag kommen könnten, erscheint mir die folgende »$^{1}_{0}$« die einfachste und auch symbolisch geeignetste.

Der über die Ziffer zu setzende Kreis, welcher, nebenbei bemerkt, für die Drucklegung kein Hinderniss bietet, soll ganz allgemein aus-

---

[1]) Diese Berichte 17, 960.

drücken, dass die Stellung einem Ringe angehört. Die Stellungen in offenen Ketten sind demgemäss durch einfache (nackte) Ziffern und die Stellungen in geschlossenen Ketten durch mit einem Kreis versehene Ziffern zu charakterisiren.

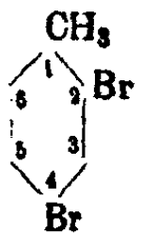
$\overset{6}{CH_3}.\overset{5}{CH_2}.\overset{4}{CH_2}.\overset{3}{CH_2}.\overset{2}{CH}:\overset{1}{CH}Br$ Hexen(1)-brom-1.

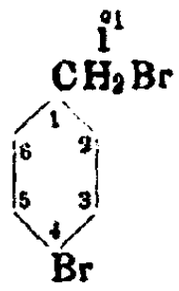


⑥ Hexen-brom-$\overset{0}{1}$.

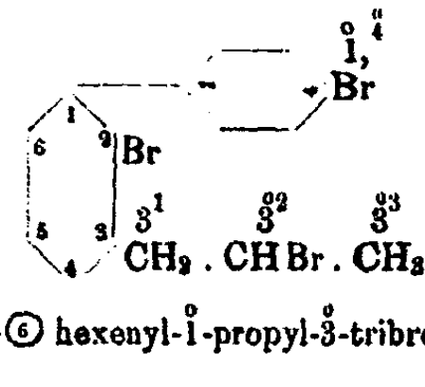
$\overset{6}{CH_3}.\overset{5}{CH_2}.\overset{4}{CH}Br.\overset{3}{CH}(CH_3).\overset{2}{C}Br:\overset{1}{CH_2}$

Hexen(1)-methyl-3-dibrom-2.4.





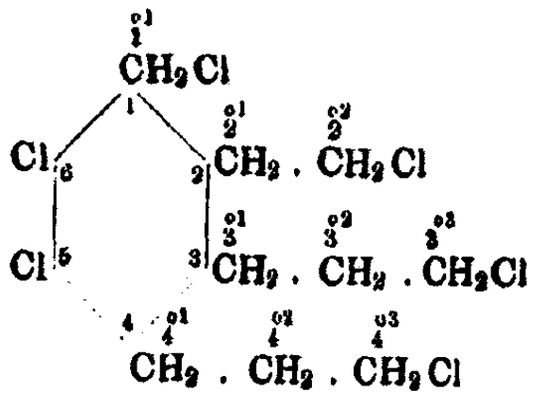
⑥ Hexen-methyl-$\overset{0}{1}$-dibrom-$\overset{0}{2}$, $\overset{0}{4}$ ⑥ Hexen-methyl-$\overset{0}{1}$-dibrom-1^{01}, $\overset{0}{4}$.



⑥ Hexen-⑥ hexenyl-$\overset{0}{1}$-propyl-$\overset{0}{3}$-tribrom-1^{04}, 2, 3^{02}.

Die beiden letzten Beispiele enthalten eine von der bislang geübten Schreibweise ganz wesentliche Abweichung, nämlich die Zusammenfassung der an verschiedenen Orten befindlichen Bromatome.

Der bisherige Brauch, die in Seitenketten eintretenden Substituenten der betreffenden Seitenkette voranzustellen, bringt es nothgedrungen mit sich, dass ein und dasselbe Element im Namen mehrmals zum Ausdruck gelangt, und führt dieser Umstand natürlich zu Namen, die ihrer Länge und Form nach als unanwendbar zu bezeichnen sind. Meiner Ansicht nach ist es, um zu registrirfähigen Namen zu gelangen, unerlässlich, für die eintretenden Radicale, Elemente und Gruppen zunächst eine gewisse Reihenfolge festzusetzen, und ferner die in der Hauptkette und den Seitenketten verstreuten Substituenten gleicher Art im Namen selbst zusammenzufassen.



⑥ Hexen-dipropyl-$\overset{0}{3},\overset{0}{4}$-äthyl-$\overset{0}{2}$-methyl-$\overset{0}{1}$-hexachlor-$\overset{01}{1},\overset{02}{2},\overset{03}{3},\overset{03}{4},\overset{0}{5},\overset{0}{6}$.

Nach den Beschlüssen der Nomenclatur-Commission bezw. den Vorschlägen des Hrn. Prof. Tiemann würde diese Verbindung zu benennen sein als ein

Benzenchloromethyl-1-chloro-$\overset{2}{2}$-äthyl-2-chloro-$\overset{3}{3}$-propyl-$\overset{3}{3}$-chloro-4-propyl-4-dichlor-5,6.

Der Vortheil der von mir vorgeschlagenen Anordnung liegt klar zu Tage, es fragt sich nur, ob dieselbe mit den bisherigen Mitteln auch exact zur Aus- und Durchführung gelangen kann? Diese Frage muss zunächst verneint werden.

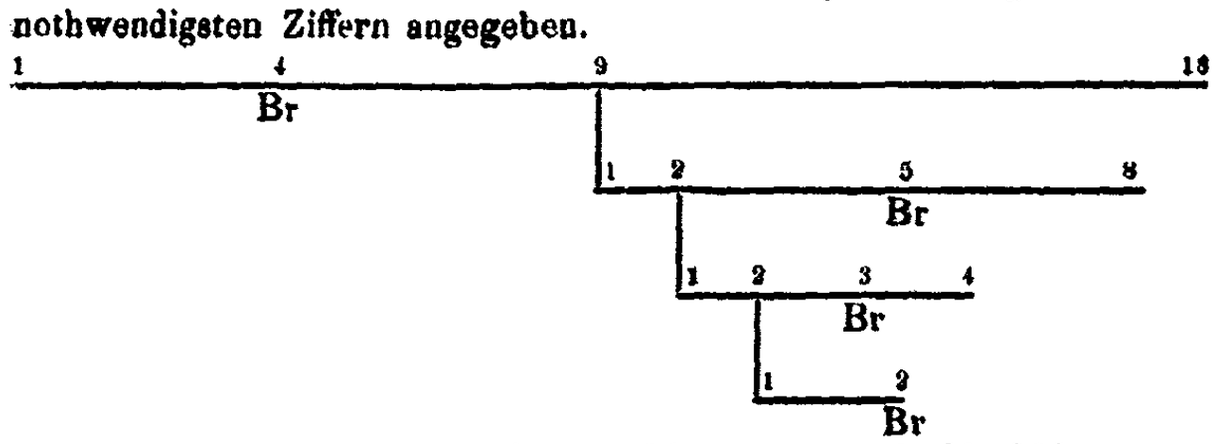
Ich betone hier nochmals, dass es sich bei der Neuregelung der Nomenclatur nicht um Aufstellung eines nur wenige Jahrzehnte ausreichenden Systems handeln kann, und dass wir daher auch mit weitschauendem Auge schon heute Möglichkeiten in unseren Gesichtskreis einbeziehen müssen, welche weit abseits vom Pfade zu liegen scheinen.

Im Verfolg des obigen Gedankens erweist es sich als nothwendig, jeden chemischen Ort in einer Verbindung durch Ziffern festzulegen, auch dann, wenn es sich um einen solchen der fünften oder sogar zwanzigsten verzweigten Seitenkette handeln sollte.

Für die sich von einander abzweigenden Seitenketten möge für die erste, zweite, dritte etc. Seitenkette der Ausdruck primäre, secundäre, tertiäre .... Seitenkette Anwendung finden. Von der internationalen Nomenclatur-Commission sind bislang nur für die primäre Seitenkette Bestimmungen getroffen, und erlaube ich mir daher, den Fachgenossen den ferneren Vorschlag zu unterbreiten, den chemischen Ort einer secundären Seitenkette dadurch zu charakterisiren, dass die Ziffer zwei durch ein Komma zu trennende Indices erhält, also Nitro $1^{1,3}$. Der chemische Ort einer tertiären Seitenkette erhält drei Indices — Nitro $1^{1,3,5}$ u. s. f.

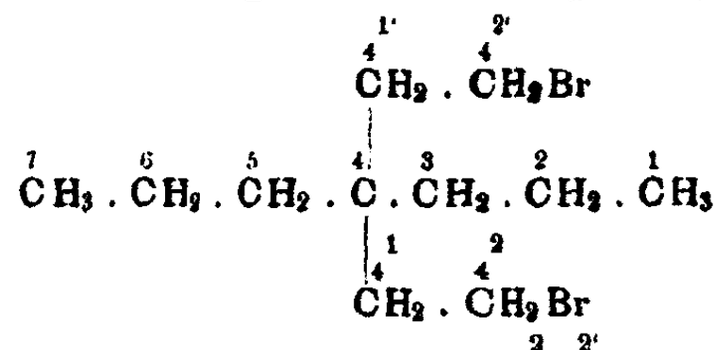
Auf diese Weise ist es möglich, den chemischen Ort auch der entferntesten verzweigten Seitenkette mit absoluter Sicherheit anzugeben.

In dem nachfolgenden Beispiel — einem Oktadekan mit drei verzweigten Seitenketten — sind der Raumersparniss wegen nur die nothwendigsten Ziffern angegeben.



Oktadekanoktyl-9-butyl-9^{2}-äthyl-9^{2,2}-tetrabrom-4,9^{5},9^{2,3},9^{2,2,2}.

Eine weitere der Reorganisation bedürftige Ausdrucksweise scheint mir die von der Nomenclatur-Commission vorgeschlagene Accentuirung der Indices für gleichartige Stellungen zu sein. Eine Verbindung, auf welche diese Bezeichnungsweise Anwendung findet, wäre folgende:



Heptandiäthyl-4,4-dibrom-4^{2},4$^{2'}$

(Heptanbromo-4^{2}-äthyl-4-bromo-4$^{2'}$-äthyl-4).

Berücksichtigt man, dass das Auge über derartig kleine Zeichen zumeist achtlos hinweggleitet, und dass ferner der Accent im Register, welches erfahrungsgemäss leider mit kleinsten Ziffern gesetzt wird, auch mikroskopisch klein ausfallen wird, so ist der Ausspruch, dass diese Art der Bezeichnung sich keines Beifalls erfreuen kann, gerechtfertigt. Von den mannigfachen Formen, welche hierfür (statt 1$^{2'}$) in Betracht kommen können, halte ich die nachstehende »1^{2}« für die markanteste, einmal, weil sie typographisch leicht ausführbar ist, und ferner, weil dem Auge eine bereits bekannte populäre Form geboten wird, welche sich im praktischen Leben, z. B. auf den Eisenbahnfahrplänen, zur Kennzeichnung der Nachtfahrten vortheilhaft bewährt hat.

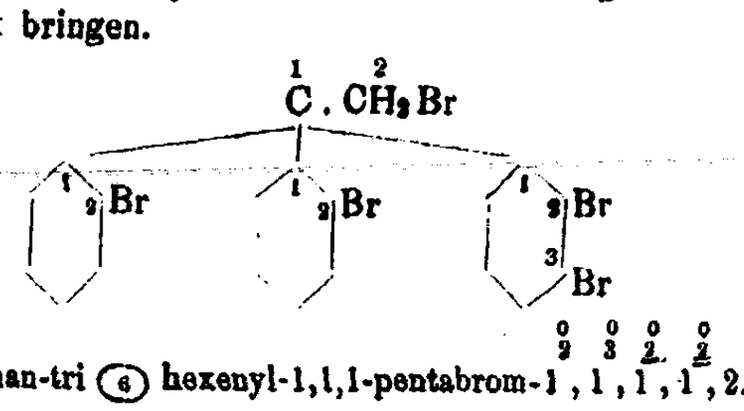
Die obige Verbindung wäre diesem Vorschlage gemäss also zu schreiben:

Heptan-diäthyl-4,4-dibrom 4^{2}, 4^{2} (statt 4^{2}, 4$^{2'}$).

Für den Fall, dass die an einem Kohlenstoffatom (oder einem anderen Element) befindlichen Radicale verschieden sind, möge die

von der Nomenclatur-Commission gegebene Regel, dass dem Radical mit geringerem Kohlenstoffgehalt diese Bezeichnungsweise zuzuertheilen ist, in Kraft bleiben. Es kann nun ferner der Fall eintreten, — und für diesen hat die Nomenclatur-Commission keine besondere Regel aufgestellt, — dass an einem Kohlenstoffatom drei (gleiche oder verschiedene) Radicale hängen. In Consequenz meines Vorschlages wird den Substituenten des dritten Ringes die Bezeichnung $1^{\underline{2}}$ zuzuweisen sein.

Nachstehendes Beispiel wird den beabsichtigten Zweck deutlich zum Ausdruck bringen.



Aethan-tri (6) hexenyl-1,1,1-pentabrom-1°_{2}, 1°_{3}, $1^{\circ}_{\underline{2}}$, $1^{\circ}_{\underline{2}}$, 2.

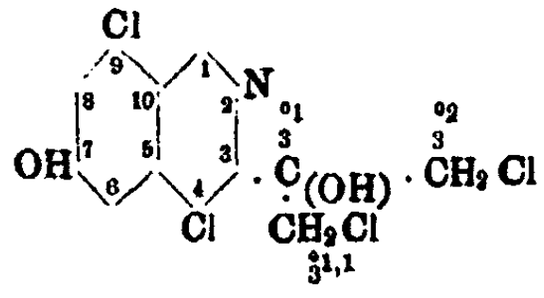
Für eine eindeutige Namengebung und ein sicher functionirendes Register wird es, wie ich dies schon an anderer Stelle betont habe, nothwendig sein, die Reihenfolge der Substituenten ein für alle Mal gesetzmässig festzulegen.

Die nachstehenden Elemente und Gruppen:

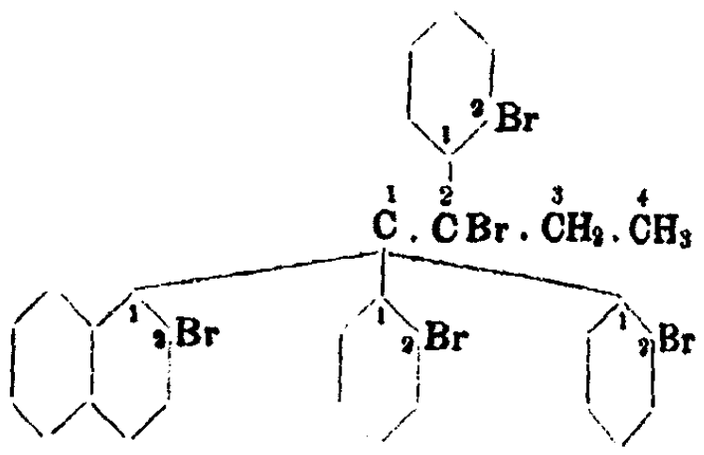
F	NO	CO	COH	CO . OH
Cl	NO_2	CS	CSH	CO . SH
Br	NH	CN	SO_2H	CS . OH
J	NH_2	SH	$SO_2 . SH$	CS . SH
JO	N(OH)	SeH	SO_3H	u. s. f.
JO_2	N : N			

müssten sozusagen ein chemisches Alphabet bilden, dessen Feststellung eine der Hauptaufgaben der internationalen Nomenclatur-Commission bleiben wird.

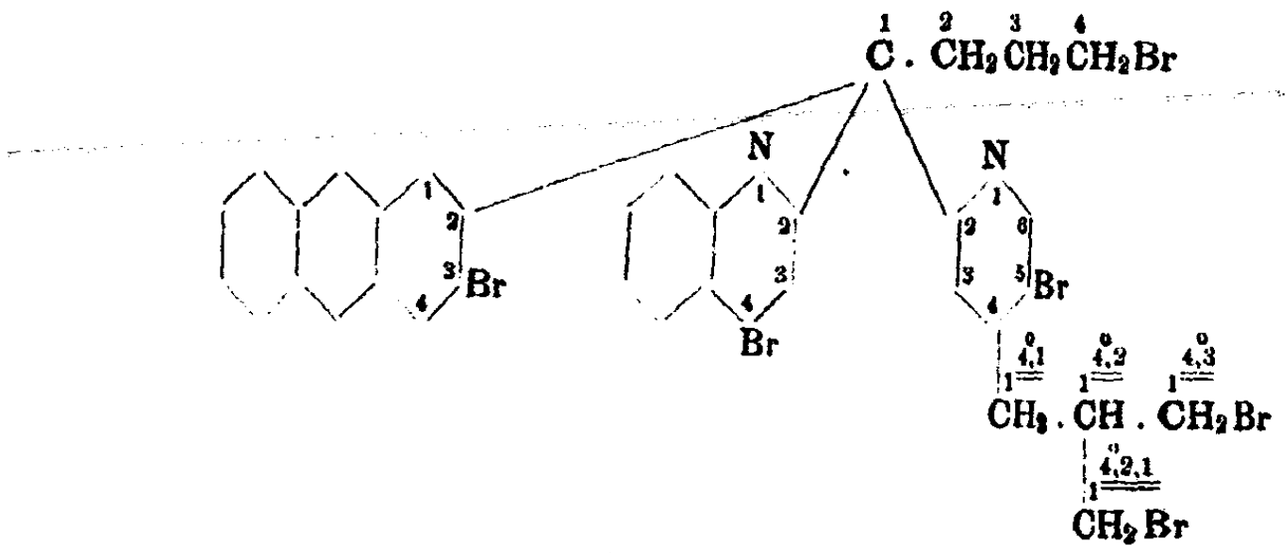
Um die Durchführbarkeit des von mir zur Discussion gestellten Systems darzuthun, füge ich noch einige weitere höchst complicirte Verbindungsformen an.



(6)(6)Dihexenazin($^{\circ}_{2}$)-äthyl-$_3$-methyl-$^{\circ}_{3}1$-tetrachlor-$^{\circ}_{3}2$, $^{\circ}_{3}1,1$, $^{\circ}_{4}$, $^{\circ}_{9}$-diol-$^{\circ}_{3}1$, $^{\circ}_{7}$.
(4.9-Dichlor-7-Oxy-3-[$\beta\beta'$-Dichlor-α-Oxyisopropyl]chinolin).



Butan-(6)(6) dihexenyl(1)-1-tri (6) hexenyl-1, 1, 2-pentabrom-1, 1, 1, 2, 2.



Butan-(6)(6)(6) trihexenyl (2)-1-(6)(6) dihexenazin (1) yl (2)-1-(6) hexenazin (1) yl (2)-1-propyl-1-methyl-1-hexabrom-1, 1, 1, 1, 1, 4.

Das letzte Beispiel, welches seiner ausgesucht complicirten Form wegen auch dem aufmerksamsten Leser noch zu längerem Nachdenken Veranlassung geben wird, enthält so ziemlich sämmtliche von mir gemachten Vorschläge und lässt insbesondere den Vortheil, für offene und geschlossene Ketten unterschiedliche Bezeichnungsweisen zu besitzen, klar zu Tage treten.

Ich hätte gewünscht, meinen geehrten Lesern in meinen Reform-Vorschlägen klangvollere und kürzere Namen geben zu können; es ist dies jedoch, wenn ich als höchstes Ziel die Sicherheit, die Unzweideutigkeit hinstelle, leider nicht zu erreichen, und ich muss mich trösten mit der Thatsache, dass Natur sowohl als Kultur uns auch mit dem Unvollkommenen zu rechnen aufgiebt.

Ueberschauen wir also zum Schluss ganz allgemein das auf dem Gebiet der Namengebung Erreichte, so dürfen wir uns, bei aller Achtung vor den erzielten Resultaten der internationalen Nomenclatur-Commission, keinesfalls der Illusion hingeben, etwas Vollkommenes erreicht zu haben, bezw. in Zukunft erreichen zu können.

Ohne Pessimist zu sein, kann man wohl behaupten, dass es dem menschlichen Geiste niemals gelingen wird, die Tiefen der Wissenschaft ganz und vollständig zu durchschauen, und dass all' dieses Bemühen auch in dieser Richtung daher nur auf Stückwerk hinauslaufen wird. Es soll uns aber die Erkenntnis dieser Unzulänglichkeit, ein ideal vollkommenes und für ewige Zeiten ausreichendes Nomenclatursystem aufstellen zu können, nicht hindern, der Möglichkeit so nahe wie irgend denkbar zu kommen, und zu diesem Zweck auch alle uns heute zu Gebote stehenden Hülfsmittel zu benutzen.

Es steht ausser Zweifel, dass wir im Laufe der Zeiten zu sehr complicirten und langathmigen Namen gelangen werden, und da kann ich die Befürchtung nicht unterdrücken, dass die Registrirung solcher Namen, wenn auch nicht auf unüberwindliche, so doch auf ganz bedeutende Schwierigkeiten stossen wird. Ich meine, dass derart complicirte Namen für ein Register überhaupt ungeeignet sind, und möchte die Aufmerksamkeit der Fachgenossen hiermit noch auf ein Hülfsmittel lenken, welches zwar an sich unscheinbar, jedoch höchst werthvoll ist und das Prädikat »eindeutig« mit Auszeichnung verdient.

»Es ist eine in Vergessenheit gerathene Eigenschaft der Bruttoformel«.

Bereits im Jahre 1884 habe ich diese eindeutige Eigenschaft der Bruttoformel benutzt und in den von mir bearbeiteten »Tabellen der Kohlenstoffverbindungen« die Registrirung der chemischen Individuen mit Hülfe der Bruttoformel durchgeführt. Ich setze voraus, dass die Mehrzahl der Fachgenossen von diesem Werk Kenntniss und dasselbe wohl auch des Oefteren benutzt hat.

Mein Vorschlag geht nun dahin, die Registrirung zunächt auf der Basis der Bruttoformel aufzubauen und innerhalb dieses begrenzten Rahmens die Namen der einzelnen Verbindungen alsdann alphabetisch anzuordnen.

Der vielleicht zu erhebende Einwand, dass die Feetstellung der Bruttoformel sehr zeitraubend sei, fällt in sich zusammen, denn zur Namenbildung ist es ohnehin schon erforderlich, die Structurformel peinlich genau niederzuschreiben.

Eine Verbindung von der Bruttoformel, $C_5 H_8 O_2$, ist im Register demnach in der C_5-Gruppe, verbunden mit zwei Elementen, aufzusuchen, und da von der Form, $C_5 H_8 O_2$, heute nur 20 Verbindungen bekannt sind, so ist der Umfang der zu überschauenden und zu prüfenden Verbindungsanzahl mit einem Schlage auf das denkbar geringste Maass reducirt.

Es muss einleuchten, dass durch diese Art der Registrirung das Aufsuchen einer Verbindung ganz wesentlich erleichtert wird, weil ja nie sämmtliche Verbindungen — zur Zeit 60000 an der Zahl —

sondern immer nur einige wenige isomere Formen in Frage kommen. Obwohl seiner Zeit, also vor 12 Jahren, gegen dieses System Bedenken, allerdings zumeist inferiorer Natur, erhoben wurden, halte ich mich dennoch davon überzeugt, dass der betretene Weg der richtige ist, und habe ich aus diesem Grunde auch für die seit einigen Jahren schon begonnene zweite Auflage der »Tabellen der Kohlenstoffverbindungen« das gleiche Rückgrat gewählt, wie für die erste Auflage.

Es scheint mir ferner nicht unwesentlich, darauf hinzuweisen, dass beim Registriren nach der Bruttoformel auch den Verbindungen Rechnung getragen wird, welche ungetauft der Literatur angehören. Eine namenlose und daher heute nicht registrirfähige Verbindung $C_5 H_8 O_2$, kann unter dieser Bruttoformel dann aber registrirt und stets aufgefunden werden.

Zu meiner Betrachtung und zu meinen Vorschlägen bin ich gekommen nicht auf dem Wege der Deduction, oder der Speculation, sondern es hat sich mir deren Berechtigung, ja die Nothwendigkeit ihrer sorgfältigen Erwägung mit, ich möchte sagen, zwingender Gewalt aufgedrängt während der viel jahrelangen Arbeit, die ich im Interesse der Erleichterung unserer hohen Wissenschaft unternahm.

Mögen diese Vorschläge diejenige Bereitwilligkeit und dasjenige Verständniss finden, die allein geeignet sind, die Wahrheit und das wirkliche Bedürfniss zu erkennen.

Hamburg-Billwärder, Februar 1896.

---

102. Eug. Bamberger: Notiz, betreffend die Ionenzahl der diazosulfonsauren Salze.

(Eingegangen am 9. März.)

Nachdem ich kürzlich[1]) nachgewiesen habe, dass die von Herrn Hantzsch als Beweise gegen meine Ansichten über Diazometallsalze verwertheten Angaben auf Versuchsfehlern beruhen, bin ich nachträglich darauf aufmerksam geworden, dass auch die kryoskopischen Zahlen, welche Hr. Hantzsch in der besprochenen Abhandlung[2]) S. 2008 anführt, sämmtlich falsch sind und zwar in Folge eines Rechenfehlers. Da der Verf. dieselben »bei der Bedeutung dieser Versuche ausführlich wiedergegeben hat«, so war glücklicher Weise eine Controlle möglich. Das Ergebniss derselben erhellt aus folgender Gegenüberstellung:

---

[1]) S. die Abhandlung in diesem Heft. [2]) Diese Berichte 28, 2002.

Antisalz			Synsalz		
Von Hrn. Hantzsch berechnet		Richtig berechnet	Von Hrn. Hantzsch berechnet		Richtig berechnet
i = 2.84		3.47	3.01	a	3.28
2.79	a	3.52	2.99		3.30
2.70		3.57	2.99	b	3.29
2.89	b	3.43	2.84		3.46
2.90	c	3.48			

Zur Berechnung wurde van 't Hoff's theoretische Molekulardepression des Wassers (18.9) benutzt.

»Das Antisalz — sagt Hr. Hantzsch — zeigt also das zu erwartende Verhalten; auch nach Versuch a abnehmende Dissociation bei zunehmender Concentration.«

Bei richtiger Berechnung der Hantzsch'schen Versuche ergiebt sich — wie obige Tabelle zeigt — gerade das Umgekehrte.

Meine Controlle zeigt aber nicht allein, dass die kryoskopischen Bestimmungen falsch berechnet, sondern auch, dass sie nicht richtig ausgeführt sein können. Die (aus Versuchen gleicher Concentrationen) correct berechneten i-Werthe führen nämlich zu dem Schluss, dass das Iso- (»Anti«)-salz stärker hydrolytisch gespalten ist, als das normale (»Syn«)-salz [1]), d. h. sie stehen im Widerspruch mit der Erfahrung.

Hr. Hantzsch wird also gut thun, seine kryoskopischen Versuche zu wiederholen und zu berichtigen.

Ich vermag denselben — wie dies bei dieser Gelegenheit betont werden möge — überhaupt nicht die ihnen von Hrn. Hantzsch zugeschriebene Bedeutung beizumessen. Wenn sich für normale und Isodiazometallsalze annähernd die gleiche Ionenzahl ergiebt, so spricht das weder für noch gegen meine Ansichten. Hält man es überhaupt für möglich [2]), dass ein substituirtes Ammoniumhydroxyd (wie $C_6H_5 . \underset{\cdot}{N} : N)$ mit Metallhydroxyden Salze bildet, so muss man von
$\quad\quad\quad

nachgewiesen, dass auch bei den Alkalisalzen der schwächsten Säuren (Blausäure, Borsäure, Phenol u. s. w.) der Betrag der hydrolytischen Dissociation nur ein sehr geringer ist.

Auch bei Zugrundelegung meiner Auffassungsweise sollte man also für normale und Isodiazometallsalze annähernd die gleiche Ionenzahl erwarten.

Die übrigen kryoskopischen Versuche von Hrn. Hantzsch habe ich weder experimentell noch rechnerisch controllirt.

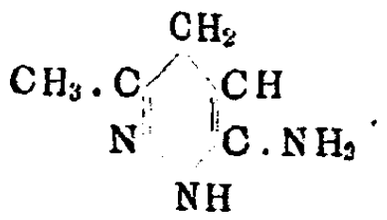
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

103. M. Scholtz: Zur Kenntniss der Semicarbazone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die Semicarbazone sind durch die von Thiele und Stange [1]) angegebene Darstellung des salzsauren Semicarbazids aus Hydrazinsalzen leicht zugängliche Substanzen geworden. Die Formeln dieser Verbindungen lassen es möglich erscheinen, durch Wasserabspaltung zu sauerstofffreien Basen zu gelangen. So könnte aus dem Semicarbazon des Methyläthylketons, $CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CH_2 . CH_3$ / $N . NH . CO . NH_2$, ein Derivat des Pyridazins entstehen:



Liesse sich diese Reaction verallgemeinern, so wäre damit ein Weg zur Darstellung von Amidoderivaten sauerstofffreier Basen gefunden, welche noch immer wenig zugänglich sind. Es konnte indessen bisher eine Wasserabspaltung in dem angedeuteten Sinne nicht erzielt werden, vielmehr nahm die Reaction einen ganz anderen Verlauf.

Das Methyläthylketon-Semicarbazon wurde nach der von v. Baeyer [2]) für die Darstellung der Semicarbazone angegebenen Methode aus Methyläthylketon und salzsaurem Semicarbazid gewonnen. Die Verbindung stellt glänzende Krystallblättchen dar, die in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind. Aus Wasser umkrystallisirt, zeigt sie den Schmelzpunkt 135—136°.

[1]) Diese Berichte 27, 31. [2]) Diese Berichte 27, 1918.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N_3O$.

Procente: C 46.35, H 8.52, N 32.55.

Gef. » » 46.14, » 8.75, » 32.88.

Die Anwendung von Säuren als wasserentziehende Mittel konnte nicht zum Ziele führen, da die Semicarbazone durch dieselben in ihre Componenten zerlegt werden. Bessere Resultate versprach die Anwendung von Wärme ohne Mithülfe chemischer Agentien. Das Semicarbazon wurde daher der trockenen Destillation unterworfen. Es sammelte sich hierbei in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche nach wiederholter Rectification den Siedepunkt 167—168° zeigte.

Aus Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergab sich, dass der Substanz die Formel $C_8H_{16}N_2$ zukommt. Dieselbe erwies sich in chemischer und physikalischer Beziehung identisch mit dem früher von Curtius und Thun [1]) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylketon dargestellten Bismethyläthylazimethylen. Der in der Retorte hinterbliebene Rückstand bestand aus Hydrazodicarbonimid neben wenig Hydrazodicarbonamid, die Reaction war mithin gemäss folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C.N.NH.CO.NH:\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C:N.N:C<\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$$
$$+\,NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2,$$

und das so gebildete Hydrazodicarbonamid war zum grössten Theil unter Abspaltung von Ammoniak in Hydrazodicarbonimid übergegangen.

Die Menge des so gewonnenen Ketazins betrug etwa 30 pCt. des angewandten Semicarbazons.

Diese Bildung eines Ketazins aus einem Semicarbazon ist ganz analog dem von Curtius und Heidenreich [2]) beobachteten Zerfall des freien Semicarbazons in Hydrazodicarbonamid und Hydrazin: $2\,H_2N.CO.NH.NH_2 = H_2N.CO.NH.NH.CO.NH_2 + N_2H_4$.

Zur Prüfung der Frage, ob der Uebergang der Semicarbazone in Ketazine eine allgemein gültige Reaction sei, wurde das Aceton-Semicarbazon, welches schon früher von Thiele und Stange [3]) beschrieben worden ist, ebenfalls der Destillation unterworfen. Es entstand hierbei das ebenfalls von Curtius und Thun aus Hydrazinhydrat und Aceton dargestellte Bisdimethylazimethylen.

Auch das Semicarbazon des Methylpropylketons zerlegt sich in derselben Weise. Dieses Semicarbazon schmilzt bei 100°, ist in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich und lässt sich aus Wasser gut umkrystallisiren.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 44, 164. [2]) Diese Berichte 27, 56.

[3]) Ann. d. Chem. 283, 19.

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}N_3O$.

Procente: C 50.34, H 9.09, S 29.37.

Gef. » » 50.25, » 9.16, » 29.62.

Bei der Destillation liefert es Bismethylpropylazimethylen.

Curtius und Thun haben darauf hingewiesen, dass die Ketazine sich nicht mit Säuren verbinden, sondern durch dieselben in Hydrazin und Ketone gespalten werden, hingegen verbinden sie sich, mit Jodmethyl und Methylalkohol mehrere Stunden auf 100° erhitzt, mit 2 Molekülen Jodmethyl zu gut krystallisirenden Jodmethylaten.

Nach diesen Beispielen scheint die Spaltung der Semicarbazone der niedrig molekularen Ketone in Ketazine und Hydrazodicarbonamid unter dem Einfluss der Wärme eine ganz allgemeine Reaction zu sein. Bei den höher molekularen Semicarbazonen tritt sie nicht ein, wie aus dem Verhalten des Mesityloxyd-Semicarbazons hervorgeht. Diese Verbindung, nach der bekannten Methode erhalten, stellt glänzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen dar, welche den Schmelzpunkt 156° zeigen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}N_3O$.

Procente: C 54.19, H 8.38, N 27.09.

Gef.: » » 54.42, » 8.54, » 27.32.

Bei der Destillation sammelt sich in der Vorlage eine wasserhelle Flüssigkeit, welche alsbald zu grossen, prismatischen Krystallen erstarrt. Die Substanz, in Alkohol leicht löslich, ist aus demselben in grossen Prismen oder Tafeln zu erhalten, welche bei 129° schmelzen. Die Verbindung kann unter geringer Zersetzung destillirt werden, wobei sie zwischen 212 und 213° übergeht.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}N_3O$.

Procente: C 54.19, H 8.38, N 27.09.

Gef. » » 54.38, » 8.58, » 27.36.

Die Analyse zeigt die Zahlen des Mesityloxydsemicarbazons, es hat also bei der Destillation lediglich eine Umwandlung in ein Isomeres stattgefunden. Dass Isomere und nicht Polymere vorliegen, ergab die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Gefrierpunktsmethode. Als Lösungsmittel diente Eisessig. Für die bei 156° schmelzende Modification ergab sich hierbei die Zahl 144, für die bei 129° schmelzende 153, während das Molekulargewicht des Mesityloxyd-Semicarbazons, $C_7H_{13}N_3O$, 155 beträgt.

Lässt man die bei 156° schmelzende Modification nach dem Schmelzen erstarren, so schmilzt sie bei erneutem Erhitzen ebenfalls bei 129°, doch ist es nicht zweckmässig, die niedrig schmelzende Modification aus der höher schmelzenden durch einfaches Umschmelzen zu gewinnen. Die Reindarstellung macht dann grosse Schwierigkeiten und die Ausbeute ist eine geringe, wogegen man bei der Destillation

die niedrig schmelzende Verbindung sofort in reinem, krystallisirten Zustande und in befriedigender Ausbeute erhält.

Der leichte Uebergang des Mesityloxyd-Semicarbazons in ein Isomeres durch blosses Schmelzen legt die Vermuthung nahe, dass zwei Stereoisomere vorliegen, da wohl mit Sicherheit anzunehmen ist, dass sich die stereochemischen Verhältnisse der Oxime und Hydrazone bei den Semicarbazonen wiederholen werden, doch steht der Annahme, dass die beiden beschriebenen Formen Stereoisomere etwa im Sinne folgender Formeln darstellen:

$$(CH_3)_2 . C : CH . \overset{H_2N . CO . NH . N}{\overset{|}{C}} . CH_3 \quad \text{und} \quad (CH_3)_2 . C : CH . \overset{N . NH . CO . NH_2}{\overset{|}{C}} . CH_3$$

die Thatsache entgegen, dass die direct aus Mesityloxyd gewonnene Verbindung, ihrer Semicarbazonnatur entsprechend, durch Säuren unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt wird, während diese Spaltung bei der niedriger schmelzenden Modification nicht gelingt. Es scheint demnach Structurisomerie vorzuliegen, mit deren Aufklärung ich noch beschäftigt bin.

---

104. M. Scholtz: Ueber einige Derivate des Zimmtaldehyds.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vor kurzer Zeit habe ich gezeigt, dass es gelingt, Oxime, welche eine aus 5 Kohlenstoffatomen und 1 Stickstoffatom bestehende Kette besitzen, die durch abwechselnd einfache und doppelte Bindungen mit einander verknüpft sind, durch Wasserabspaltung, und zwar auf dem Wege der trocknen Destillation, in Pyridinderivate überzuführen[1]). Auf diese Weise wurde das α-Phenyl-α'-Methylpyridin gewonnen, sowie das $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin, dessen Beziehungen zu dem früher von Paal und Strassner[2]) dargestellten $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin noch der Aufklärung bedürfen. Der glatte Uebergang der Oxime des Cinnamylenacetons und des Cinnamylenacetophenons in diese Pyridinderivate musste zu weiteren Versuchen in derselben Richtung anregen. Bei dem Versuch, Homologe der genannten Ketone darzustellten, stellte es sich indessen heraus, dass der Zimmtaldehyd mit den Homologen des Acetons und des Acetophenons bei weitem schwieriger in Reaction zu bringen ist, als mit diesen, und dass auch die Abscheidung des Reactionsproductes in reinem Zustande viel grössere Schwierigkeiten bereitet. In einigen Fällen gelang es schliesslich, gut krystallisirende

[1]) Diese Berichte 28, 1726. [2]) Diese Berichte 20, 2764.

Condensationsproducte zu erhalten und dieselben in Oxime überzuführen, aber der Versuch der Umwandlung dieser Oxime in Pyridinderivate gab keine befriedigenden Resultate. Die unten beschriebenen Oxime gaben wohl bei der Destillation geringe Mengen basischer, pyridinartig riechender Flüssigkeiten, aber in so geringer Ausbeute, dass von eingehender Untersuchung derselben Abstand genommen werden musste.

Während sich Zimmtaldehyd und Aceton in einer sehr verdünnten Natronlauge zu Cinnamylenaceton condensiren, erfolgt unter gleichen Bedingungen zwischen Zimmtaldehyd und Methyläthylketon keine Reaction. Die Condensation gelingt aber, wenn man 10 Theile Zimmtaldehyd und 10 Theile Methyläthylketon mischt und unter Abkühlung 4 Theile gesättigter Natriumäthylatlösung hinzugiebt. Schüttelt man das syrupförmige Gemisch nach 48stündigem Stehen mit Wasser, so erstarrt das Condensationsproduct zu einer harzartigen Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt werden kann und dann in körnig-krystallinischen Aggregaten erhalten wird. Die Verbindung schmilzt nicht sehr scharf zwischen 108 und 110°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O$.

Procente: C 83.87, H 7.52.
Gef. » » 83.98, » 7.40.

Um das Keton in das Oxim überzuführen, wurden 8 Theile desselben in 30 Theilen Alkohol gelöst und mit der Lösung von 4 Theilen salzsauren Hydroxylamins und 8 Theilen krystallisirten kohlensauren Natrons in 20 Theilen Wasser versetzt. Die Mischung trübt sich und nach 24 Stunden hat sich das Oxim als krystallinische Kruste an der Gefässwand abgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet dasselbe gelbe Nadeln, welche bei 142—143° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO$.

Procente: C 77.61, H 7.46, N 6.96.
Gef. » » 77.32, » 7.72, » 7.23.

Das durch Condensation von Zimmtaldehyd und Aceton erhaltene Cinnamylenaceton, $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CO . CH_3$, condensirt sich leicht mit Benzaldehyd, wenn man 10 Theile Cinnamylenaceton und 10 Theile Benzaldehyd in 30 Theilen Alkohol löst und mit 5 Theilen zehnprocentiger Natronlauge versetzt. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein Oel ab, das nach kurzer Zeit erstarrt. Das Product ist in kaltem Alkohol schwer löslich und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 106°. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Verbindung eine intensive, kirschrothe Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}O$.

Procente: C 87.69, H 6.15.
Gef. » » 87.48, » 6.28.

Es ist demnach Cinnamylenbenzylidenaceton entstanden:

$$C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CO . CH : CH . C_6H_5.$$

Zur Darstellung des Oxims werden 10 g dieser Verbindung in soviel heissem Alkohol gelöst, als zur Lösung erforderlich ist, mit 5 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt und eine halbe Stunde gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich braun und nach dem Erkalten erfolgt keine Ausscheidung mehr. Versetzt man nun mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich das Oxim nach kurzer Zeit krystallinisch ab. Dasselbe ist in Alkohol sehr leicht löslich, lässt sich aber aus verdünntem Alkohol gut umkrystallisiren und bildet dann gelbe Blättchen, die bei 127—128° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}NO$.

Procente: C 82.90, H 6.18, N 5.09.

Gef. » » 82.85, » 6.31, » 5.32.

---

105. W. Staedel: Synthese des Diphenylenketons und seiner Derivate.

Zu der Mittheilung von Robert Pschorr[1]) über eine neue Synthese des Phenanthrens und seiner Derivate habe ich zu bemerken, dass die von dem Verfasser in Aussicht gestellten Versuche zur Synthese von Fluoren, Diphenylenketon u. s. w. bereits von anderer Seite mit Erfolg durchgeführt worden sind. So habe ich schon vor mehr als einem Jahre[2]) berichtet, dass *o*-Amidobenzophenon durch Diazotiren u. s. w. leicht und fast vollständig in Diphenylenketon verwandelt wird, dass weiter solche Diamidobenzophenone, welche eine NH_2-Gruppe in Orthostellung zum CO enthalten, in Oxydiphenylenketone überführt werden können. Auch Graebe hat Diphenylenketon aus *o*-Amidobenzophenon und O. Fischer Fluoren aus *o*-Amidodiphenylmethan erhalten.

Weiter möchte ich mittheilen, dass im hiesigen Laboratorium Versuche im Gange sind zur Synthese von Abkömmlingen des Phenanthridins aus o-Amidobenzyl-anilin, -toluidin u. A. Der Abschluss dieser Versuche hat sich infolge der Vorbereitungen für die nächster Tage beginnende Ueberführung des Laboratoriums in den Neubau der hiesigen technischen Hochschule verzögert. Ich möchte mir die Weiterführung dieser Versuche, insbesondere aber die Untersuchung der von mir bereits kurz beschriebenen Abkömmlinge des Diphenylenketons, vorbehalten.

Darmstadt, 11. März 1896.

---

[1]) Diese Berichte 29, 496. [2]) Diese Berichte 27, 3362; 28, 11.

106. N. Zelinsky: Zur Kenntniss der stereoisomeren Dimethyltricarballylsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 9. März.)

In meiner letzten Abhandlung[1]) über stereoisomere Dimethyltricarballylsäuren war mit Bestimmtheit der Ansicht Ausdruck verliehen, dass von den bei der Reaction erhaltenen drei Säuren nur zwei ihre stereoisomere Erklärung finden können, da die völlige Zugehörigkeit aller drei Säuren zu derselben Reihe nicht als unzweifelhaft nachgewiesen worden war.

Die Reaction zwischen α-Brompropionsäureester und Natriumcyanessigester hätte auch anormal verlaufen können, wie solches von Auwers und Bischoff für Bromisobuttersäureester mit Natriummethylmalonsäureester festgestellt worden ist, wenngleich für α-Brompropionsäureester eine Abspaltung von Bromwasserstoff unter den gegebenen Reactionsbedingungen schwer zu erwarten ist. In letzterem Falle würde sich der Vorgang gemäss folgenden Gleichungen abspielen:

1) $CH_3 . CHBr . COOC_2H_5 = CH_2 : CH . COOC_2H_5 + BrH$

2) $COOC_2H_5 . CH : CH_2 + NaCH{<}^{CN}_{COOC_2H_5} = C_2H_5COO . \underset{Na}{\overset{|}{C}}H . CH_2 . \underset{COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}HCN$

3) $C_2H_5COO . \underset{Na}{\overset{|}{C}}H . CH_2 . \underset{COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}HCN + Br . \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H . COOC_2H_5 = C_2H_5COO . \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H . CH_2 . \overset{|}{C}H . CN$ (mit $CH_3 . \overset{|}{C}H . COOC_2H_5$) $+ NaBr$

und nach Verseifung und Kohlensäureabspaltung:

4) $CH_3 . \overset{|}{C}H . \overset{|}{C}H . CH_2 . \overset{|}{C}H_2$ (HOOC, COOH, COOH)

Eine solche, als α-Methyl-β-carboxyladipinsäure zu betrachtende Verbindung würde gleichfalls 2 asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und wäre daher in ähnlichen stereoisomeren Formen zu erwarten, wie die Dimethyltricarballylsäure. Die Synthese der oben erwähnten Säure zum Vergleich mit Dimethyltricarballylsäure ist da-

[1]) Zelinsky und Tschernoswitow, diese Berichte 29, 333.

her für die Lösung der Frage über die Zusammengehörigkeit der drei beschriebenen Säuren zu derselben Reihe von grossem Werth.

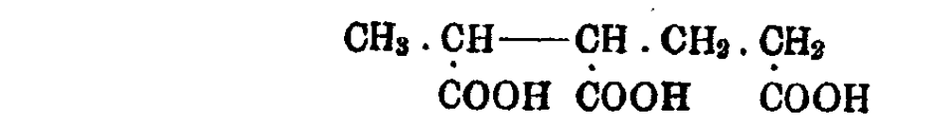
Ein anderes Mittel zur Feststellung, in wie weit die von uns erhaltenen drei Säuren mit einander chemisch verwandt sind, d. h. ob sie wirklich alle β-carboxylirte Dimethylglutarsäuren sind, bietet die Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Die Resultate der von mir nach dieser Richtung angestellten Versuche ergaben für die drei Säuren $C_8H_{12}O_6$ [1]):

	K
Säure 148—149°	0.051
» 175—176°	0.054
» 203—204°	0.042

Somit sind die Differenzen der Leitfähigkeitsconstanten nicht gross und weist dieses eher darauf hin, dass die drei Säuren alle substituirte Tricarballylsäuren vorstellen. Für Tricarballylsäure und Methyltricarballylsäure hat Walden [2]) gefunden: K = 0.022 resp. 0.032. Durch Einführung von zwei Methylgruppen ist somit die Tricarballylsäure um das Zweifache stärker geworden. Das stetige regelmässige Anwachsen der Leitfähigkeitsconstante der Tricarballylsäuren erhellt aus folgender Zusammenstellung:

		K	
Tricarballylsäure		0.022	Walden
Methyltricarballylsäure [3])		0.032	Walden
Dimethyltricarballylsäuren	148—149°	0.051	Zelinsky
Dimethyltricarballylsäuren	175—176°	0.054	Zelinsky
Dimethyltricarballylsäuren	203—204°	0.042	Zelinsky

Es ist schwer anzunehmen, dass eine Säure von der oben angeführten Formel:



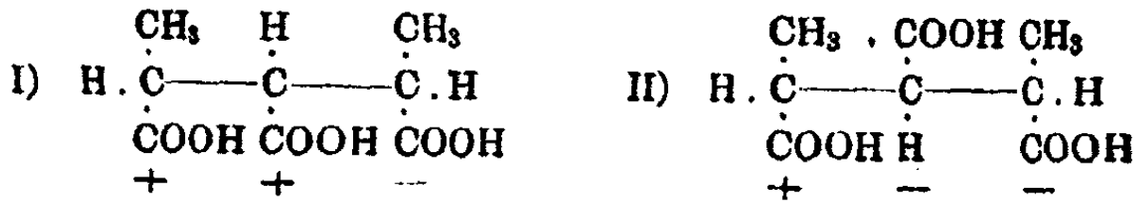
d. h. α-Methyl-β-carboxyladipinsäure einen in die Tricarballylsäurereihe hineinfallenden Werth für K (Leifähigkeitsconstante) haben könnte, vielmehr lässt sich voraussehen, dass sie schwächer sein müsste.

In Folge dessen bin ich geneigt zu folgern, dass sym. Dimethyltricarballylsäure in drei inactiven stereoisomeren Formen auftritt, obgleich sie nur zwei ausgesprochene asym. Kohlenstoffatome enthält; das dritte Kohlenstoffatom wird nur bedingt asymmetrisch auftreten, je nachdem, welches optische Vorzeichen den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen zuertheilt wird. Die Stereostructur dieser Säuren lässt sich dann in folgender Weise versinnbildlichen.

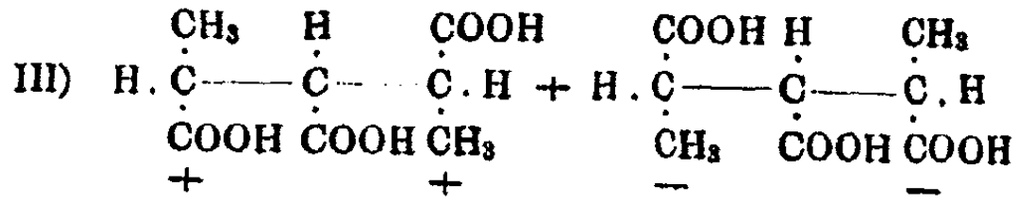
---

[1]) Diese Berichte 29, 333. [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, 564.
[3]) von Auwers dargestellt.

»Maleïnoïde« Formen: 148—149° und 175—176°.



»Fumaroïde« Form: 203—204°.



Die von uns dargestellten Dimethyltricarballylsäuren bieten hierin eine Analogie mit den von Fischer [1]) durch Oxydation von Xylose und Ribonsäurelacton erhaltenen optisch inactiven Trioxyglutarsäuren.

Soviel mir bekannt, bilden die stereoisomeren Dimethyltricarballylsäuren den ersten Fall der directen Synthese einer Verbindung von der allgemeinen Formel:

$$C(abd) - C(ab) - C(abd),$$

welche in drei stereoisomeren, optisch inactiven Formen existirt.

---

107. L. Darmstaedter und J. Lifschütz: Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfetts.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. März.)

In unserer ersten Mittheilung [2]) haben wir erwähnt, dass bei der fractionirten Neutralisation der von den Alkoholen, die wir für die Folge Lanestole nennen werden, abfiltrirten Laugen drei verschiedene Fällungen B, C und D resultirten.

Die nähere Untersuchung dieser Körper ergab das Resultat, dass die Fraction B zum grössten Theil aus carnaubasaurem Kali besteht, während Fraction C im Wesentlichen myristinsaures Kali enthält. Der Rückstand D besteht, wie wir schon in der vorerwähnten Mittheilung bemerkten, vorzugsweise aus den Säuren, die aus den zum Waschen der Wolle verwendeten Seifen stammen, gemischt mit geringen Mengen von Myristinsäure.

Die Reindarstellung der Säuren machte anfangs viele Umstände: sie wurde zuerst in der Weise bewirkt, dass die Kalisalze mehrfach

---

[1]) E. Fischer, diese Berichte 24, 1842 und 4222.

[2]) Diese Berichte 28, 3133.

durch Umkrystallisiren in Fractionen getrennt, die reinsten Fractionen in die Kalksalze verwandelt wurden und die nach Extraction der letzteren mit Aceton und Zersetzen mit Salzsäure erhaltenen Fettsäuren vielfach durch theilweise Fällung mit Wasser aus ihren alkoholischen Lösungen und wiederholte Krystallisation gereinigt wurden. Dieser umständliche Weg konnte erst aufgegeben werden, nachdem wir gefunden hatten, dass das carnaubasaure Ammoniak im Gegensatz zum myristinsauren Ammoniak in Alkohol und Wasser unlöslich ist, woraus sich dann die folgende Darstellung der Säuren ergab:

I.

150 g der Seife B wurden in 1—1½ L Alkohol von 92 pCt. kochend gelöst, von der zurückgebliebenen schwarzbraunen, harzigen Masse abgegossen und durch einen Warmtrichter filtrirt. Das Filtrat, aus dem sich die Seife sofort ausscheidet, wurde mit conc. wässrigem Ammoniak übersättigt, wobei sich die Ausscheidung schon in der Wärme bedeutend verstärkt. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei filtrirt, auf porösem Porzellan abgesogen und noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Die nunmehr helle Salzmasse wurde in heisser alkoholischer Lösung mit Chlorcalcium gefällt, mit Wasser stark verdünnt und die Kalkseife filtrirt, gewaschen, im Vacuum gut getrocknet und im Extractionsapparat 4—5 Stunden mit Aceton extrahirt. Aus dem Acetonextract scheidet sich nach dem Erkalten eine erhebliche Menge schöner weisser Nadeln aus, die in Aether leicht, in kaltem Alkohol fast unlöslich sind, bei 58—59° schmelzen und augenblicklich in Untersuchung befindlich sind.

Das extrahirte Kalksalz wurde durch Kochen mit Salzsäure zersetzt und die Säure aus 75procentigem Alkohol umkrystallisirt.

Die Säure ist leicht löslich in heissem, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Sie krystallisirt in warzenförmigen kleinen Nadeln, die bei 72—73° C. schmelzen und bei 69—67° C. zu prismatischen Krystallen erstarren. Sie ist leicht löslich in warmem Aether, Benzol, Chloroform, Benzin und Eisessig und scheidet sich in der Kälte zum Theil wieder aus. Ihr Ammoniaksalz ist, wie schon erwähnt, unlöslich in Alkohol und Wasser. Das Kaliumsalz ist schwer löslich in diesen Lösungsmitteln in der Kälte, leichter in der Wärme. Aus Alkohol scheidet es sich in kleinen Blättchen, aus Wasser dagegen gallertartig aus. Aehnlich verhält sich auch das Natriumsalz, das jedoch in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Durch viel Wasser erleiden die Alkalisalze eine theilweise Zersetzung in freies Alkali und saure Salze, die im Wasser gelöst bleiben. Die Erd- und Metallsalze sind krystallinische, in Wasser unlösliche Pulver. Das Bleisalz schmilzt klar bei 109—111° C.

Die Elementaranalyse der freien Säure, sowie die Kalkbestimmung lieferten Zahlen, die mit der Formel $C_{24}H_{48}O_2$ übereinstimmen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{48}O_2$.

Procente: C 78.26, H 13.04.

Gef. » » 78.13, 78.69, » 12.97, 13.07.

Analyse: Ber. für $(C_{24}H_{47}O_2)_2$ Ca.

Procente: Ca 5.16.

Gef. » » 4.96.

Die Analysen sind mit Substanzen aus den oben angeführten verschiedenen Darstellungsweisen vorgenommen worden.

Die Eigenschaften dieser Säure, namentlich ihr scharfer Schmelzpunkt, sowie der Schmelzpunkt des Bleisalzes, lassen keinen Zweifel übrig, dass sie mit der von Stürcker (Ann. d. Chem. **228**, 306) aus dem Carnaubawachs durch fractionirte Krystallisation und Verseifung erhaltenen Carnaubasäure identisch ist. Die abweichende Eigenschaft der Stürcker'schen Säure, aus dem geschmolzenen Zustand nur amorph zu erstarren, mag von Spuren von Verunreinigungen hergerührt haben.

II.

Die Myristinsäure erhielten wir in folgender Weise:

Die Seife C wurde in Alkohol gelöst und mit conc. Ammoniak versetzt, bis eine Probe nach Erkalten, Filtriren und Verdünnen mit viel Wasser völlig klar blieb. Nach dem Erkalten scheidet sich die gesammte Carnaubasäure als Ammoniaksalz neben beträchtlichen Mengen myristinsauren Kalis ab, das durch Ausziehen mit warmem Alkohol leicht gewonnen werden kann. Der grössere Theil des letzteren bleibt jedoch in Lösung. Es wurde mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt und die klare Lösung mit Chlorcalcium gefällt. Die Kalkseife wurde trocken mit Aceton extrahirt, das nur geringe Mengen unverseiften Fettes auszog, mit Salzsäure kochend zersetzt, die freie Fettsäure wiederholt über Wasser umgeschmolzen und alsdann aus 70 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die reine Säure schmilzt bei 53—54° C und erstarrt bei 51—52° C zu einer weissen Krystallmasse.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig. Aus 60—65-procentigem Alkohol krystallisirt sie in kleinen, gezackten Blättchen. Ihr Ammoniaksalz ist leicht löslich in Alkohol und Wasser. Das Kalisalz ist in Alkohol weniger leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, mikroskopischen Blättchen. In Wasser ist es leichter löslich. Eigenthümlich verhält sich das sonst in Wasser leicht lösliche Natriumsalz. Löst man die Säure in wenig Alkohol, versetzt die Lösung mit Ammoniak, verdünnt sie mit viel Wasser und setzt zur klaren Lösung Natronlauge im Ueberschuss hinzu, so erstarrt das Ganze zu einer Gallerte. Diese Gallerte löst sich schon in gelinder Wärme wieder auf und gesteht beim Erkalten zu einer continuir-

lichen, klar durchsichtigen, glasigen Masse, die beim Umdrehen des Gefässes völlig unbeweglich bleibt. Beim stärkeren Abkühlen trübt sich die Masse; wird aber bei Zimmertemperatur wieder klar. Diese Erscheinung vollzieht sich auch in Lösungen, die kaum 1 pCt. der Säure enthalten. Bei tüchtigem Umschütteln dieser Gallerte scheidet sie viel Wasser ab, das nach dem Filtriren und Ansäuern nicht die Spur einer Ausscheidung der darin unlöslichen Säure zeigt. Das Natriumsalz ist demnach in überschüssiger kalter Natronlauge völlig unlöslich, obgleich es schon bei 40° C darin sehr leicht löslich ist.

Das neutrale Natrium-, Kalium-, sowie das Ammonsalz sind in Wasser leicht löslich, aber nur in Gegenwart von genügender Menge Alkohol darin beständig. Verdünnt man dagegen diese neutralen Lösungen mit viel Wasser in Gegenwart von Phenolphtaleïn, so färben sie sich sofort roth, bleiben aber zunächst völlig klar. Nach kurzer Zeit trüben sie sich und in einigen Stunden fällt das gesammte Salz in weissen, feinen, in Wasser unlöslichen Nadeln als saures Salz zu Boden. Die neutralen Alkalisalze spalten sich also durch Wasser in saure Salze und freies Alkali. Die Analysen der freien Säure stimmen gut zur Formel $C_{14}H_{28}O_2$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$.

Procente: C 73.68, H 12.28.
Gef. » » 73.40, 73.25, » 12.57, 12.49.

Das Kalksalz wurde aus der klaren, wässrig-alkoholischen Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Chlorcalcium gefällt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen und gut getrocknet.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ca$.

Procente: Ca 8.09.
Gef. » 8.08.

Um uns von der Identität dieser Säure mit der Myristinsäure zu überzeugen, wurde die letztere nach den Angaben von Playfair (Ann. d. Chem. 87), Krafft (diese Berichte 12, 15 und 16) und Heinz (Ann. d. Chem. 92) aus der Muskatbutter hergestellt und mit unserer Säure verglichen, wobei alle oben beschriebenen Wahrnehmungen sich völlig bestätigten und sich herausstellte, dass die Angabe von Playfair — dass die Alkalisalze mit Wasser sich nicht zersetzen — unrichtig ist.

Die Ausbeute an den beschriebenen Säuren beträgt 10 bis 12 pCt. Wir sind mit der ferneren Verseifung des von den oben beschriebenen Verseifungsproducten getrennten unverseiften Wollfettes inzwischen einen beträchtlichen Schritt weiter gekommen; diese Untersuchungen sind jedoch noch nicht abgeschlossen und werden Gegenstand einer weiteren Mittheilung sein. Soviel können wir aber bereits sagen, dass ein bedeutender Theil des Wollfettes aus Estern besteht, die weder

Cholesterin noch die bisher darin angenommenen Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Oleïn- und Cerotinsäure) enthalten.

Wir beabsichtigen die fractionirte Zersetzung des Wollfettes fortzusetzen und unsere Untersuchungen nicht nur auf das australische Wollfett, mit dem bis jetzt allein gearbeitet wurde, zu beschränken, sondern sie auf alle Wollfette des Handels auszudehnen, da es leicht möglich ist, dass je nach dem Klima und der Ernährungsweise des Schafes verschiedene Alkohole und Säuren in den Wollfetten vorkommen.

Chemisches Laboratorium der Lanolin-Fabrik von Benno Jaffé & Darmstaedter, Martinikenfelde-Berlin, im Februar 1896.

---

108. Hans Rupe und Georg Heberlein: Ueber unsymmetrische (α)-Phenylhydrazinderivate.

[II. vorläuf. Mittheilung].

Zur ersten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand ist noch nachzutragen, dass die Acetessigester-Verbindung des unsymm. Phenylhydrazidoacetanilids bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure Anilin abspaltet und darauf in einen Ring übergeht unter Bildung der 1-Phenyl-3-methyl-5-ketotetrahydropyridazin-4-carbonsäure, $C_6H_5 . N\begin{cases} N=C(CH_3) \\ CH_2 . CO \end{cases} CH . COOH$ (oder der tautomeren Dihydro-oxy-Form), welche sich bei 230° zersetzt.

Nach den in unserer ersten Mittheilung angeführten Ergebnissen glaubten wir annehmen zu dürfen, dass wenn Chloressigsäure mit einem basischen Reste verbunden ist, Phenylhydrazin in der Weise darauf einwirkt, dass sich die unsymmetrische α-Verbindung bildet, im Gegensatz zu den bei den Halogensäureestern gemachten Erfahrungen. Für die Richtigkeit dieser Annahme können wir nun einen zweiten Beweis beibringen in dem Verhalten des Chloracetamides.

Behandelt man Chloracetamid mit Phenylhydrazin, so erhält man das unsymm. Phenylhydrazidoacetamid vom Schmp. 140°, die Benzaldehydverbindung schmilzt bei 225°. Es gelang uns auch, den Körper auf indirectem Wege nach der Methode von E. Fischer zu erhalten. Das Anilidoacetamid[2]) giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat vom Schmp. 145° (selbst ein grosser Ueberschuss

[1]) Diese Berichte 28, 1717. [2]) Diese Berichte 8, 1157.

von salpetriger Säure greift die $CO.NH_2$-Gruppe nicht an) und dieses mit Zink und Essigsäure reducirt das Hydrazin, welches sich mit dem direct erhaltenen als durchaus identisch erwies.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetamid wurde noch ein zweiter Körper in nicht unbeträchtlicher Menge gewonnen, indem die Amidogruppe durch Phenylhydrazin theilweise verdrängt wird unter Bildung von unsymm. Phenylhydrazidoacetphenylhydrazin vom Schmp. 178° $C_6H_5.N(NH_2).CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$.

Es konnte diese Verbindung auch aus dem Phenylhydrazidoacetamid durch Erhitzen mit Phenylhydrazin erhalten werden, mit Benzaldehyd giebt sie ein Hydrazon vom Schmp. 196°.

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetyl-Chloracetphenylhydrazin werden wir später Mittheilung machen.

Mülhausen i. Els., Chemieschule.

---

109. Joh. Pinnow und C. Sämann: Ueber Derivate des *o*-Amidobenzonitrils.

[Mittheilung aus dem II. chem. Institut der Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 9. März).

Seitdem A. W. v. Hofmann [1]) gezeigt hat, dass das Nitro-*o*-phenylendiamin in Nitroazimidobenzol übergeführt wird durch salpetrige Säure, ist in zahlreichen Fällen diese als Condensationsmittel verwandt worden. Von den einschlägigen Arbeiten [2]) sind zumal diejenigen für die folgende Mittheilung von Bedeutung, nach denen eine aromatische und eine aliphatische Amido- bezw. Imidogruppe durch salpetrige Säure verknüpft wurden wie bei der Ueberführung von *o*-Amidobenzamid in Benzazimid [3]), von *o*-Amidobenzylmethylamin [4]) und *o*-Amidobenzylacetamid [5]) in Methyl-β-phentriazin und Acetyl-β-phentriazin. Eine solche Condensation zwischen aromatischer und aliphatischer Amidogruppe im *o*-Amidobenzenylamidoxim war der Zweck nachstehender Untersuchung, und in dem so erhaltenen Producte sollte noch die Oximidogruppe zur Amidogruppe reducirt werden, da die Amidoderivate stickstoffhaltiger Ringgebilde bezüglich ihrer Diazotirbarkeit ein gewisses Interesse beanspruchen. Sollte man nicht derartige α-Amido-

---

[1]) Ann. d. Chem. 115, 251.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 41, 161. Diese Berichte 18, 1544, 2907; 19, 2598; 27, 990; 28, 74. Ann. d. Chem. 262, 317.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 35, 262; 48, 92.

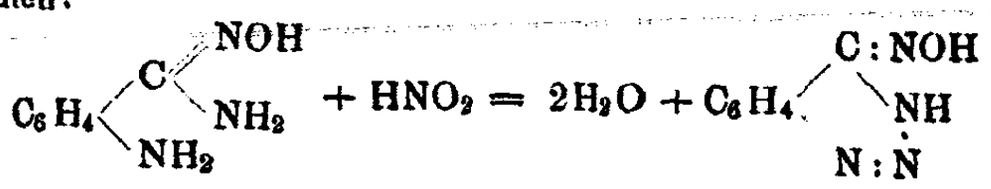
[4]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 113. [5]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 257.

derivate, z. B. α-Amidopyridin, Amidinen bis zu einem gewissen Grade vergleichen können, wodurch ihr eigenartiges Verhalten gegen salpetrige Säure erklärt wäre? Nachstehende Formelbilder lassen den Parallelismus hervortreten:



Dass nicht schlechthin dieser Vergleich auf die mehrere Stickstoffatome im Kerne enthaltenden Gebilde ausgedehnt werden darf, ergiebt sich schon aus dem von den Amidinen abweichenden Verhalten des Guanidins und Benzenylhydrazidins.

Die beabsichtigte Condensation sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



Nur dieser Theil des Planes erwies sich als ausführbar. Ausserdem wurde das *o*-Amidobenzenylamidoxim der condensirenden Wirkung des Essigsäureanhydrids unterworfen und das seither noch nicht bekannte Nitril der Phtalsäure dargestellt.

Experimenteller Theil.

Den früheren[1]) Angaben über Darstellung des *o*-Nitrobenzonitrils ist noch zuzufügen, dass man dasselbe nach dem Absaugen und Waschen vor der Dampfdestillation zweckmässig mit Alkohol durchfeuchtet oder gar aus solchem umkrystallisirt. Es schmilzt dann leichter nieder und das lästige Aufschäumen und Verkohlen der Masse gegen Ende der Operation wird, weil von vornherein eine Ueberhitzung erschwert ist, eher vermieden. — Die Reduction des Nitronitrils mit Zinn und Salzsäure lieferte im Einklang mit den früheren Resultaten ein Gemenge von Amidonitril und Amidoamid. Krystallisation der Chlorhydrate — das *o*-Amidobenzonitrilchlorhydrat ist in Wasser schwerer löslich —, fractionirte Destillation, auch solche mit überhitztem Wasserdampf, wobei das Amid wesentlich langsamer und erst bei höherer Temperatur übergeht, hatten nicht den gewünschten Erfolg, d. h. eine leichte und absolute Trennung beider Körper zu bewirken. Am geeignetsten erwies sich noch die Trennung mittels der Zinnchlorürdoppelsalze; doch auch dieser Weg wurde verlassen, als in der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure sich eine ausgezeichnete Methode bot zur Darstellung reinen *o*-Amidobenzonitrils. Die Ausbeute an solchem (Schmp. 47°) betrug die Hälfte des angewandten Nitronitrils.

[1]) Diese Berichte 28, 149.

o-Amidobenzenylamidoxim.

19.5 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in wenig Wasser, werden mit einer Lösung von 7.2 g Natrium in 110 ccm absoluten Alkohols versetzt und mit 30 g *o*-Amidobenzonitril in Alkohol 8 Stunden auf 100° erhitzt. Zum Rückstande der alkoholischen Lösung werden 110 ccm 10 proc. Natronlauge gegeben und zur Entfernung von Amid und unverändertem Nitril wird erschöpfend ausgeäthert. Das *o*-Amidobenzenylamidoxim wird darauf durch Kohlensäure abgeschieden, in Aether aufgenommen und der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand aus Benzol umkrystallisirt; glänzende Blättchen vom Schmp. 84—85°. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Ausbeute 24 g aus reinem, gegen 10 g aus unreinem Nitril.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3O$.

Procente: C 55.63, H 5.96, N 27.82.
Gef. » » 55.44, » 6.17, » 28.18.

Das Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 182° (uncorr.)

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3O . C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 41.05, H 3.16.
Gef. » » 40.84, » 3.43.

Da anfangs bei Verarbeitung unreinen Nitrils das Amidoxim nur als zähes Oel resultirte, so wurde sein bei 196° (uncorr.) schmelzendes Chlorhydrat analysirt. In Wasser ist dasselbe spielend löslich, krystallisirt aus 25 pCt. Salzsäure, aber in feinen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3O . 2HCl$.

Procente: C 37.5, H 4.91, N 18.75, Cl 31.69.
Gef. » » 37.26, » 5.17, » 18.99, » 31.91.

Dihydroketophentriazinoxim.

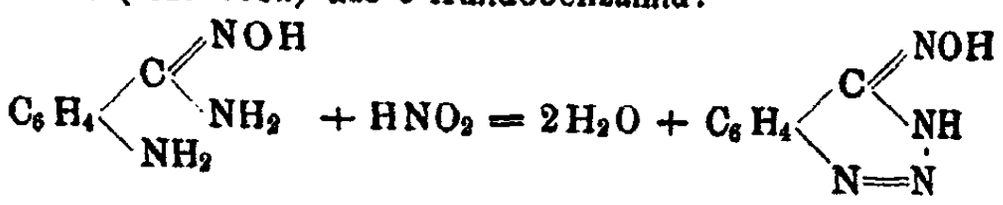
10.2 g *o*-Amidobenzenylamidoximchlorhydrat werden in etwa 60 ccm Wasser gelöst, mit 6.2 g Salzsäure von 1.12 spec. Gew. und bei —5—0° mit 3.1 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt. Der Niederschlag wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt: Feine hellgelbe Nadeln vom Schmp. 181° (uncorr.), die beim Trocknen ein Molekül Krystallalkohol verlieren und sich hochgelb färben. Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Wasser, wenig in Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther und in den erstgenannten kalten Solventien. Ausbeute 6.2 g. Aus Salzsäure krystallisirt er als leicht dissociirendes Chlorhydrat vom Schmp. 151° (uncorr.). In kaltem Ammon ist der Körper unlöslich. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_7H_6N_4O$ zu:

Analyse: Ber. Procente: C 51.85, H 3.7, N 34.56.
Gef. » » 51.5, » 3.99, » 34.53.

Die Krystallalkoholbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_4O + C_2H_6O$.
Procente: C_2H_6O 22.11.
Gef. » » 21.94.

Der Körper ist sowohl schwache Base als Säure. Seine schwach basische Natur im Vergleich zu dem stark basischen Amidoamidoxim, aus dem er entstanden, legt es nahe, dass die Amidogruppe des Kernes in Reaction getreten. Seine saure Natur muss er der unveränderten Oximidogruppe verdanken, da gemäss der Analyse nicht recht anzunehmen ist, dass eine der Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt sei. Endlich findet die in nachstehender Gleichung veranschaulichte Bildung dieser Substanz, die man als Dihydroketophentriazinoxim zu bezeichnen hätte, ihr Analogon in der Entstehung von Benzazimid (vide oben) aus o-Amidobenzamid:



Reduction des Dihydroketophentriazinoxims.

Mit Natrium in absolutem Alkohol oder mit Natriumamalgam mit oder ohne Zusatz von Essigsäure werden aus dem Dihydroketophentriazinoxim ölige Basen erhalten, die weder selbst noch in ihren Salzen oder Doppelsalzen zur Krystallisation zu bringen waren. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure dagegen resultirte eine schön krystallisirende Base, die auch mit Zinnchlorür in Eisessig oder besser noch mit Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure gewonnen wurde. Nach dem Entfernen des Zinns mittels Schwefelwasserstoff muss unter Einleiten von solchem die Flüssigkeit eingeengt werden. Die Base wird unter Aether mit Soda in Freiheit gesetzt und durch häufiges Ausäthern der wässrigen Lösung entzogen. Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln war nicht immer ein Verschmieren der Substanz zu vermeiden. Der Aetherrückstand bildet, aus Benzol umkrystallisirt, glänzende Blättchen vom Schmp. 156° (unc.) Ausbeute 2 g aus 10 g Oxim. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, mässig in heissem Benzol, Chloroform und Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Sein Platindoppelsalz ist wenig beständig. Nach der Analyse kommt dem Körper die Formel $C_7H_7N_3$ zu:

Ber. Procente: C 63.16, H 5.26, N 31.58.
Gef. » » 63.35, » 5.78, » 31.49, 31,55.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessig ergab auf die einfache Formel stimmende Werthe:

Ber. für $C_7H_7N_3$: 133.
Gef.: 117.

Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat krystallisirt aus Salzsäure in dicken Nadeln vom Schmp. 169° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3$, HCl.

Procente: HCl 21.53.
Gef. » » 21.38.

Das Sulfat, schwer lösliche Nadeln, schmilzt bei 225° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $2C_7H_7N_3, H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 26.93.
Gef. » » 27.16.

Das Pikrat, kurze Nadeln, schmilzt bei 241° (uncorr.)

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3, C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 43.09, H 2.76.
Gef. » » 43.45, » 3.1.

Die Isonitrilreaction giebt die Base nicht. Beim Kochen mit 67 pCt. Schwefelsäure wird sie nicht verändert. Selbst in stark salzsaurer Lösung erzeugt Nitrit einen gelben pulvrigen Niederschlag, der feucht leicht zum grossen Theil in Aether eingeht, dieser Lösung durch Kali mit blutrother Farbe wieder entzogen wird, aus welcher letzteren Lösung ihn Essigsäure abscheidet; doch tritt alsbald Zersetzung ein. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Kupfervitriollösung werden von der Base bereits in der Kälte, scheinbar energischer beim Kochen reducirt. Das hiermit erhaltene Oxydationsproduct der Base ist löslich in starker Salzsäure und fällt mit Ammoniak wieder aus, lud jedoch nicht zu weiterer Untersuchung ein.

Beim zweistündigen Erhitzen von 1 g Base und 2 g Benzoylchlorid in ätherischer Lösung wurde ein aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 182° (unc.) krystallisirendes Dibenzoylderivat erhalten.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_3(CO\,C_6H_5)_2$.

Procente: C 73.9, H 4.44, N 12.31.
Gef. » » 74.36, » 4.75, » 12.35, 12.43.

1.2 g Base mit 2 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf 130—140° erhitzt gaben beim Eingiessen in Wasser ein Diacetylderivat, das aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 179° (uncorr.) krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_3(CO\,CH_3)_2$.

Procente: N 19.35.
Gef. » » 19.69.

Durch Kochen mit Salzsäure wurde aus dem Diacetylderivat die ursprüngliche Base wieder erhalten, wohingegen das Benzoylderivat sich gegen Salzsäure sowie gegen Schwefelsäure von 67 pCt. beständig zeigte.

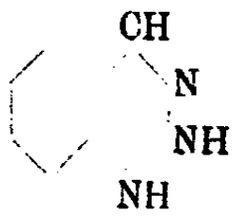
Gemäss vorstehenden Resultaten enthält die Base von der Formel $C_7H_7N_3$ zwei Imidogruppen, da sie ein Dibenzoylderivat und ein durch Säuren in die ursprüngliche Base und Essigsäure spaltbares

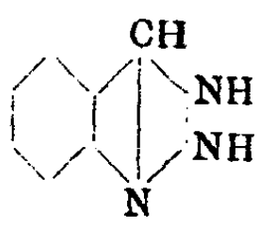
Diacetylderivat liefert, eine Amidogruppe aber ausgeschlossen ist, da der Körper die Isonitrilreaction nicht giebt. Erwägt man ferner, dass nur ein Molekül Salzsäure und gar nur ein Aequivalent Schwefelsäure von einem Molekül Base fixirt wird, so scheinen die Imidogruppen an einander zu haften und demgemäss in ihrer säurebindenden Kraft einander zu beschränken. Die Substanz wäre also den Hydrazinen zuzuzählen, womit ihr Verhalten gegen alkalische Kupferlösung übereinstimmt. Die Reaction mit salpetriger Säure möchte durch eine der folgenden Gleichungen wiedergegeben werden.

$$(C_7H_5N)<\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ NH\end{matrix} + HNO_2 = H_2O + (C_7H_5N)<\begin{matrix}N\\ \cdot\\ N\end{matrix}>NOH$$

$$(C_7H_5N)<\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ NH\end{matrix} + HNO_2 = H_2O + (C_7H_5N)<\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ N.NO\end{matrix}.$$

Beide Gleichungen erklären zur Genüge die Löslichkeit des Reactionsproductes in Kalilauge. Denn ist in dem Phenylhydrazin selbst das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Natrium ersetzbar, um wieviel mehr in dem zur Untersuchung stehenden Reductionsproducte, wenn dessen basische Natur durch den Eintritt einer Nitrosogruppe abgeschwächt bezw. aufgehoben ist. Unter Berücksichtigung, dass im Dihydroketophentriazinoxim, von dem wir ausgegangen, sich die Gruppe :NC_6H_4C: findet, wäre dem Hydrazin eine der folgenden beiden Formeln zuzuweisen, von welchen wir der zweiten den Vorzug geben möchten in Anbetracht des für das Oxim gewählten Ausdrucks:

I.


II.


Der Körper wäre also *n*-Dihydro-*β*-phentriazin[1]) zu bezeichnen, wobei das vor den Namen gestellte »*n*« andeuten soll, das zwischen zwei Stickstoffatomen die Doppelbindung gelöst ist.

Weitere Vorschläge für die Nomenclatur hydrirter Phentriazine zu machen erscheint unzweckmässig, so lange die Stellung der gelösten Doppelbindung nicht unwiderleglich ermittelt ist. Mit den beobachteten Thatsachen steht diese Formel völlig im Einklang. Da die Oximidogruppe abgespalten war, so konnte man Ammoniak neben der Base nachweisen; doch ist auf diesen Umstand nicht grosses Gewicht zu legen, denn bei der mässigen Ausbeute an Hydrazinderivat konnte das Auftreten von Ammoniak auch in weitgehender Zersetzung eines Theiles des Dihydroketophentriazinoxims seinen Grund haben.

[1]) Diese Berichte 25, 445 und Journ. f. prakt. Chem. 38, 192.

o-Amidobenzenylamidoxim und Essigsäureanhydrid.

6 g *o*-Amidobenzenylamidoxim wurden mit 9 g Essigsäureanhydrid im Schwefelsäurebade 2 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser und der auf Amidoxim und Anhydrid berechneten Menge Natronlauge übergossen, mehrere Male mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit dünner Salzsäure gewaschen.

Der Aetherrückstand krystallisirt aus Ligroïn in feinen Nadeln vom Schmp. 96°, die wenig löslich sind in heissem Benzol, Chloroform, Essigäther, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Ausbeute 3.2 g. Die Analyse verlangte die Formel $C_{11}H_{11}N_3O_2$:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

Procente: C 60.37, H 5.03, N 19.35.

Gef. » » 60.61, » 5.79, » 19.21.

Beim Kochen mit Salzsäure von 1.12 spec. Gew. wird Essigsäure abgespalten. Das beim Eindampfen verbleibende Chlorhydrat schmilzt bei 178—179° (uncorr.)

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O$, HCl.

Procente: HCl 17.26.

Gef. » » 16.92.

Die mit conc. Sodalösung aus selbigem abgeschiedene Base krystallisirt aus Chloroform oder Ligroïn in kurzen Nadeln vom Schmp. 87°; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Ausbeute sehr gering.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O$.

Procente: C 61.72, H 5.14, N 24.00.

Gef. » » 61.31, » 5.46, » 23.88.

Essigsäureanhydrid könnte die Condensation herbeiführen zwischen den beiden Amidogruppen oder zwischen einer derselben und der Oximidogruppe. Die erste Möglichkeit war durch die basische Natur des Verseifungsproductes ausgeschlossen. Ob nun ein Azoxim gebildet war oder die Oximidogruppe mit der aromatischen Amidogruppe verknüpft war, musste sich aus den Reactionen der freien Amidogruppe der Base ergeben. Diese liess sich diazotiren und der aus dem Diazokörper und β-Naphtylamin erhaltene Farbstoff krystallisirt aus Ligroïn oder besser Benzol in scharlachrothen Blättchen mit grünlichem Reflex, die bei 153—154° (uncorr.) unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}N_5O$.

Procente: N 21.28.

Gef. » » 21.84.

Für β-Amidoazonaphtalin, das nach Nietzki[1]) bei 156° schmilzt und im Falle der Nichtdiazotirbarkeit der Base hätte entstehen

[1]) Diese Berichte 19, 1282.

müssen, berechnen sich 14.14 pCt. Stickstoff. Die untersuchten Substanzen sind demnach *o*-Amidobenzenyläthenylazoxim und sein Acetylderivat.

Phtalonitril.

9 g reines *o*-Amidobenzonitrilchlorhydrat in 150 ccm Wasser und 18 g Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht werden unter guter Kühlung mit 4.1 g Natriumnitrit versetzt. Gleich auf Zusatz der ersten Tropfen Natriumnitritlösung tritt ein schmutzig-gelber, zum Schluss die Flüssigkeit breiartig erfüllender Niederschlag auf, der nach einigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Er bildet kleine gelbe Nadeln, die nach vorher beginnender Zersetzung bei 133° (unc.) schmelzen. In Aceton, Aether, Chloroform heissem Benzol und Eisessig ist der Körper leicht, in den letzten kalten Solventien mässig löslich.

Beim Kochen mit Alkohol tritt Zersetzung ein. Nach der Analyse lag o-Dicyandiazoamidobenzol vor.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_5$.
Procente: C 68.01, H 3.64, N 28.35.
Gef. » » 67.85, » 3.91, » 28.49.

An trockenem, nicht umkrystallisirten Dicyandiazoamidobenzol wurden 5.8 g = 80 pCt. der Theorie erhalten. Die Bildung des entsprechenden Toluolderivates hat St. Niementowski[1]) beobachtet, dieser erklärt es für »wahrscheinlich, dass die Entstehung der Diazoamidoverbindungen von denjenigen Amidokörpern . . . . begünstigt ist, die einen neutralen oder nur wenig ausgesprochenen chemischen Charakter besitzen«. Natürlich konnte die Ausbeute an Phtalonitril unter diesen Umständen nur äusserst gering sein.

Zur Darstellung desselben wurde die oben erwähnte abgesaugte Flüssigkeit in eine siedende Kupfercyanürcyankaliumlösung eingetragen (15.5 g Kupfervitriol, 17.5 g Cyankalium von 98 pCt., 90 ccm Wasser).

Das Phtalonitril wird sofort mit Wasserdampf übergetrieben; es scheidet sich aus dem Destillate in feinen Nadeln ab, die aus Wasser oder Ligroïn umkrystallisirt werden können. Durch Aether ist dem Destillate noch eine kleine Menge Phtalonitril zu entziehen. Ausbeute 0.4 g. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, mässig in heissem Wasser und Ligroïn. In Säuren und Alkalien ist er unlöslich.

Beim Erhitzen verbreitet er einen äusserst stechenden Geruch. Schmp. 141° (unc.). Die Analyse bestätigte die Formel $C_8H_4N_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 75.0, H 3.13, N 21.87.
Gef. » » 74.88, » 3.11, » 21.59.

[1]) Diese Berichte 26, 49.

Aus der im Destillationskolben zurückgebliebenen, noch heiss filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Abkühlen gelblich-weisse Nadeln aus, die in Wasser sich nicht wieder lösten. Die Krystalle wurden abgesaugt, gut gewaschen, nach dem Trocknen mit Alkohol angerieben und ausgekocht und endlich mit Aether behandelt. Sie hinterliessen beim Glühen auf Platinblech einen Kupfer und Kalium enthaltenden Rückstand, gaben beim Kochen mit Kali eine Cyankalium enthaltende Lösung, wie durch die Berliner-Blau- und Rhodanreaction bewiesen wurde. Nach der Analyse lag ein Kupfercyanürcyankalium von der Formel $Cu_2(CN)_2KCN$ vor.

Analyse: Ber. Procente: Cu 52.10, K 15.98, N 17.22.
Gef. » » 51.95, 51.81, 52.32, » 16.22, 15.58, » 17.18.

Ein Salz von der Formel $Cu_2(CN)_2, KCN + H_2O$ haben Schiff und Becchi[1]) beobachtet, und möchte das eben beschriebene mit jenem identisch sein. Auf eine Wasserbestimmung musste verzichtet werden, da ja die Substanz zur Reinigung mit Alkohol und Aether vorher zu trocknen war. Ihr Entstehen ist zurückzuführen auf das Auftreten freier Salzsäure in Folge der Bildung von Diazoamidokörper statt Diazochlorid.

Endlich wurden im Anschluss an diese Versuche zur Charakterisirung des *o*-Amidobenzonitrils einige seiner einfacheren Derivate dargestellt.

o-Acetylamidobenzonitril.

Da Eisessig auch beim längeren Kochen auf *o*-Amidobenzonitril nicht einwirkt, so wurde Letzteres (3 g) mit Essigsäureanhydrid (2.6 g) zwei Stunden auf dem Sandbade im gelinden Sieden erhalten. Auf Wasserzusatz wurde das Acetylderivat in Flocken abgeschieden, die aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirten. Schmp. 133° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O$.
Procente: N 17.5.
Gef. » » 17.84.

o-Benzoylamidobenzonitril.

4 g o-Amidobenzonitril wurden mit 4.8 g Benzoylchlorid in ätherischer Lösung unter Zusatz von 2.5 g Kaliumcarbonat eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach dem Verjagen des Aethers hinterbliebene Masse wurde mit Sodalösung digerirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Nadeln vom Schmp. 216° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O$.
Procente: N 12.61.
Gef. » » 12.72.

[1]) Ann. d. Chem. 138, 35.

o-Cyanphenylharnstoff.

Der aus 1.6 g *o*-Amidobenzonitrilchlorhydrat und 1 g Kaliumcyanat erhaltene *o*-Cyanphenylharnstoff bildet, aus Amylalkohol umkrystallisirt, Blättchen, die noch nicht bei 300° schmelzen. Die Substanz ist in allen gewöhnlichen organischen Solventien, Alkohole ausgenommen, unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3O$.

Procente: N 26.08.
Gef. » » 26.42.

o-Cyandiphenylharnstoff.

3 g *o*-Amidobenzonitril und 3 g Phenylcyanat vereinigen sich in ätherischer Lösung unter lebhafter Reaction, die durch zeitweises Kühlen gemässigt werden muss, zu *o*-Cyandiphenylharnstoff; dieser scheidet sich aus der ätherischen Lösung ab, wird mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Blättchen vom Schmp. 194° (unc.); dieselben sind unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O$.

Procente: C 70.88, H 4.64, N 17.72.
Gef. » » 70.45, » 4.8, » 17.75.

o-Cyansulfocarbanilid.

2.4 g *o*-Amidobenzonitril wurden in alkoholischer Lösung mit 3 g Phenylsenföl zu *o*-Cyansulfocarbanilid combinirt und zur Beendigung der Reaction die Masse einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Der Körper brauchte zu seiner Lösung viel heissen Amylalkohol, aus dem er sich beim Erkalten pulvrig-krystallinisch abschied. In anderen Solventien ist er unlöslich; er schmolz noch nicht bei 300°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3S$.

Procente: C 66.4, H 4.35, N 16.6, S 12.65.
Gef. » » 66.22, » 4.74, » 16.72, » 12.84.

o-Dicyansulfocarbanilid.

4 g *o*-Amidobenzonitril, 15 ccm Alkohol und 10 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 24 Stunden auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Die nach dem Verdampfen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff hinterbleibende Masse wird mit verdünnter Salzsäure angerieben, mit Wasser gewaschen und dreimal aus Amylalkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt: gelblich-weisse, in allen organischen Solventien — ausgenommen Amylalkohol — schwer bezw. unlösliche Blättchen, die noch nicht bei 300° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}N_4S$.

Procente: S 11.51.
Gef. » » 11.94.

Die Ausbeute war äusserst mangelhaft; besser erhält man den Körper aus Amidonitril und xanthogensaurem Kalium in alkoholischer Lösung.

110. Arnold Reissert: Ueber die Einwirkung von *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester und einige analoge Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. März 1895 vom Verfasser).

o-Nitrobenzylchlorid und Malonsäureester.

o-Nitrobenzylmalonsäureester, $NO_2 . C_6H_4 . CH(COOC_2H_5)_2$.

Die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters ist zuerst von Lellmann und Schleich[1]) studirt worden. Die genannten Forscher fanden, dass man bei Anwendung gleicher Molekeln beider Verbindungen nicht den zu erwartenden *o*-Nitrobenzylmalonsäureester, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOC_2H_5)_2$, sondern unter Regenerirung freien Malonsäureesters den Di-*o*-nitrobenzylmalonsäureester erhält. Die Bildungsgleichung für diese Verbindung wäre folgendermaassen zu schreiben:

$$2\,NO_2 . C_6H_4 . CH_2Cl + 2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 = 2\,NaCl + (NO_2C_6H_4CH_2)_2C(COOC_2H_5)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2.$$

Diese Reaction wurde später von mir in abgeänderter Form zur Darstellung des Tetrahydro-*α*-naphtinolins[2]) benutzt. Ein solcher abnormer Reactionsverlauf lässt sich durch die Annahme erklären, dass der zuerst gebildete *o*-Nitrobenzylmalonsäureester infolge seiner stärkeren Acidität das Natriumatom des Natriummalonsäureesters an sich reisst und dass so unter Abscheidung freien Malonsäureesters eine Natriumverbindung der Formel $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CNa(COOC_2H_5)_2$ entsteht, welche sich mit einem weiteren Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid zu dem Dinitrobenzylmalonsäureester umzusetzen vermag.

War diese Erklärung richtig, so konnte man hoffen, durch Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Natriummalonsäureester zu dem bisher unbekannten *o*-Nitrobenzylmalonsäureester zu gelangen, denn wenn in dem durch die Gleichungen:

$$NO_2 . C_6H_4 . CH_2Cl + CHNa(COOC_2H_5)_2 = NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOC_2H_5)_2 + NaCl$$

und $$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOC_2H_5)_2 + CHNa(COOC_2H_5)_2 = NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CNa(COOC_2H_5)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2$$

gekennzeichneten Zwischenstadium der Reaction die Menge des noch nicht in Reaction getretenen Natriummalonsäureesters diejenige des Nitrobenzylnatriummalonsäureesters beträchtlich überwiegt, so kann man voraussetzen, dass auch die erstere Verbindung wenigstens mit einem Theil des noch nicht in Reaction getretenen Nitrobenzylchlorids sich verbinden und so zur weiteren Entstehung von Mononitrobenzylester Veranlassung geben wird. Dann aber wird das Nitrobenzylchlorid

---

[1]) Diese Berichte 20, 438. [2]) Diese Berichte 27, 2244.

nicht mehr ausreichen, um allen entstandenen Monoester in Diester überzuführen und ersterer wird also wenigstens zum Theil als Endproduct auftreten können.

Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt, indem das Reactionsproduct aus 1 Mol. *o* Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Natriummalonsäureester ca. zu $^2/_5$ aus Di-*o*-nitrobenzylmalonsäureester und zu $^3/_5$ aus *o*-Nitrobenzylmalonsäureester besteht.

Die Reaction wird in der folgenden Weise ausgeführt.

Einer Lösung von 4.6 g Natrium in 100 ccm Alkohol werden 32 g Malonsäureester zugefügt und zu der erkalteten Lösung eine kalte 10procentige alkoholische Lösung von 17.15 g *o*-Nitrobenzylchlorid unter Wasserkühlung und beständigem Schütteln in nicht zu starkem Strahle zufliessen gelassen. Werden die Lösungen zu rasch und ohne Kühlung mit einander gemischt, so findet Erwärmung statt, welche für die Reinheit des Reactionsproducts nachtheilig ist. Die gelbrothe, durch Chlornatriumausscheidung getrübte Lösung wird sofort mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt. Der Neutralitätspunkt lässt sich sehr leicht daran erkennen, dass die gelbe Farbe plötzlich ganz verschwindet. Man treibt nun die Hauptmenge des Alkohols im Wasserbade ab und behandelt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei reichliche Mengen von Malonsäureester übergehen und wiedergewonnen werden können. Aus der wässrigen Flüssigkeit hat sich ein gelbbraunes Oel ausgeschieden, welches in Aether aufgenommen wird. Nach dem Trocknen der Lösung mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein rothes, oft schon mit Krystallen durchsetztes Oel. Dasselbe wird mit seinem gleichen Volum absoluten Alkohols vermischt und stehen gelassen. Es scheiden sich reichliche Mengen Di-*o*-nitrobenzylmalonsäureester krystallinisch aus. Das Filtrat davon wird im Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols erwärmt. Das zurückbleibende rothe Oel stellt den Mononitrobenzylmalonsäureester, noch verunreinigt durch nicht ganz unbeträchtliche Antheile an disubstituirtem Ester, dar. Die vollständige Trennung beider Verbindungen gelingt nur auf indirectem Wege, da der Mononitrobenzylmalonsäureester nicht unzersetzt destillirbar und in keiner Weise zum Erstarren zu bringen ist.

Die Ausbeute an dem Estergemisch ist, auf das angewandte Nitrobenzylchlorid berechnet, nahezu quantitativ. Bei Einhaltung der oben angegebenen Mengenverhältnisse werden gewonnen 8 g direct auskrystallisirter Diester und 18 g Monoester, welche aber noch ca. 2 g Diester enthalten, also im Ganzen ca. 10 g Diester und 16 g Monoester.

Reiner *o*-Nitrobenzylmalonsäureester wird erhalten durch Esterificirung der in der folgenden Abhandlung beschriebenen *o*-Nitrobenzylmalonsäure mit Alkohol und Salzsäure. Der Ester wird in

Aether aufgenommen, die Lösung mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein dickflüssiges, hell röthliches Oel, welches beim längeren Verweilen in einer Kältemischung nur zähflüssig wird, aber nicht erstarrt und auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirt.

Die Analyse ergab auf Nitrobenzylmalonsäureester stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO_6$.

Procente: C 56.95, H 5.76, N 4.75.
Gef. » » 56.67, » 5.84, » 4.88.

o-Nitrohydrozimmtsäure, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . COOH$.

Der Ester ist durch Alkalien leicht verseifbar, die dabei entstehenden Producte sind in der folgenden Abhandlung ausführlich beschrieben. Gegen Säuren erweist er sich recht widerstandsfähig. Zur Verseifung werden je 5 g Ester mit 25 g 25 procentiger Salzsäure im Rohr 2—3 Stunden auf 140 — 150° erhitzt. Der Rohrinhalt besteht aus einer fast schwarzen, festen Masse, beim Oeffnen entweichen Chloräthyl und Kohlensäure. Die feste Masse wird abfiltrirt, in Ammoniak gelöst, wobei fast alle Verunreinigungen zurückbleiben, und mit Säure gefällt. Die zweimal aus Wasser umkrystallisirte Säure bildete hellgelbe, breite, bis centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. Gabriel und Zimmermann[1]) geben für die von ihnen gewonnene o-Nitrohydrozimmtsäure den Schmp. 113° an und beschreiben dieselbe als aus kleinen, gelben Krystallen bestehend. Diese geringen Unterschiede beruhen wohl nur auf einem verschiedenen Reinheitsgrade der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_4$.

Procente: C 55.38, H 4.62, N 7.18.
Gef. » » 55.14, » 4.74, » 7.17.

p-Nitrobenzylchlorid und Malonsäureester.

Die Reaction zwischen gleichen Molekeln *p*-Nitrobenzylchlorid und Natriummalonsäureester lieferte Lellmann und Schleich[2]) neben reichlichen Mengen Di-*p*-nitrobenzylmalonsäureester eine sehr geringe Ausbeute an Monoester.

Ich habe diese Reaction wiederum, wie beim *o*-Nitrobenzylchlorid beschrieben, derart ausgeführt, dass ich auf 1 Mol. *p*-Nitrobenzylchlorid 2 Mol. Natriummalonsäureester anwandte. Um ein Auskrystallisiren des *p*-Nitrobenzylchlorids zu vermeiden, muss man eine 5 procentige alkoholische Lösung desselben benutzen. Beim Vermischen der Lösungen entsteht sofort ein reichlicher Niederschlag des

[1]) Diese Berichte 13, 1680. [2]) Diese Berichte 20, 434.

in kaltem Alkohol fast unlöslichen Di-*p*-nitrobenzylmalonsäureesters. Aus der Mutterlauge wurde der fast reine Mononitrobenzylester in derselben Weise gewonnen, wie beim *o*-Ester beschrieben. Derselbe bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt prächtige, glänzende, reinweisse Prismen, aus Ligroïn durchsichtige, farblose Säulen, welche entsprechend der Angabe von Lellmann und Schleich bei 63° schmelzen. Die Ausbeute an Monoester ist aber hier viel ungünstiger als in der Orthoreihe, indem die Menge des Diesters diejenige des Monoesters beträchtlich überwiegt.

Der so gewonnene *p*-Nitrobenzylmalonsäureester wurde zur Darstellung des bisher unbekannten

o-p'-Dinitrodibenzylmalonsäureesters,

$$\begin{matrix} {}^{2}NO_2 . C_6H_4 . {}^{1}CH_2 \\ {}^{4}NO_2 . C_6H_4 . {}^{1}CH_2 \end{matrix} \Big\rangle C(COOC_2H_5)_2,$$

benutzt.

Dieser Ester entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn 1 Mol. *p*-Nitrobenzylmalonsäureester mit 1 Mol. Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung versetzt und hierzu eine Lösung von 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid in Alkohol gegeben wird. Nach kurzem Kochen tritt neutrale Reaction ein. Man setzt zur heissen Lösung Wasser, bis die entstehende Trübung eben noch verschwindet, lässt erkalten und krystallisirt den entstandenen Niederschlag aus wenig absolutem Alkohol um. Der neue Ester bildet weisse Nädelchen, welche bei 101° sintern und bei 103.5° schmelzen. Er löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Aether, Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroïn und in Wasser. Durch Zusatz von Ligroïn zu seiner Benzollösung erhält man ihn nach einiger Zeit in schönen, reinweissen Nädelchen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{22}N_2O_8$.
Procente: C 58.60, H 5.12, N 6.51.
Gef. » » 58.09, » 5.15, » 6.63.

o-p'-Dinitrodibenzylessigsäure,

$$\begin{matrix} {}^{2}NO_2 . C_6H_4 . {}^{1}CH_2 \\ {}^{4}NO_2 . C_6H_4 . {}^{1}CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH . COOH.$$

Bei 3stündigem Erhitzen des Esters mit der 5fachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 im Rohr auf 180° erhält man die Säure als braune Krystallmasse. Man löst dieselbe in Ammoniak, filtrirt, fällt mit Säure aus und kocht den Niederschlag mit Wasser, Calciumcarbonat und Thierkohle. Die fast farblose Kalksalzlösung lässt beim Ansäuern die Säure ausfallen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weichen, schwach glänzenden, kaum gefärbten Kryställchen vom Schmp. 161° erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_8$.

Procente: C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » » 58.43, » 4.47, » 8.56.

Die Gewinnung der *o*-*p*'-Dinitrodibenzylessigsäure war für mich von besonderem Interesse, weil ich früher[1]) eine Säure unter diesem Namen beschrieben habe, welche als Nebenproduct bei der Darstellung der Di-*o*-nitrobenzylessigsäure gewonnen wurde und meiner Ansicht nach ihre Entstehung einem geringen Gehalt des von mir benutzten *o*-Nitrobenzylchlorids an der isomeren Paraverbindung verdankte. Die nun auf einem unzweideutigen Wege dargestellte Säure zeigt in ihrem Aussehen, in den Löslichkeitsverhältnissen und in ihren Salzen vollkommene Uebereinstimmung mit der früher beschriebenen Verbindung. Der scharfe Unterschied in der Löslichkeit der Kalksalze der Di-*o*- und der Di-*p*-Säure einerseits und der *o*-*p*-Säure andererseits, auf welchem die Abscheidung der letzteren nach der früheren Methode basirt war, zeigt sich auch bei der neu dargestellten Verbindung in markanter Weise. Trotzdem war die früher gewonnene Säure noch nicht ganz rein, was daraus hervorgeht, dass ihr Schmelzpunkt um 30° zu niedrig (bei 131°) gefunden wurde. Offenbar war ihr noch etwas von der isomeren Di-*o*-säure beigemengt gewesen.

Da der *o*-Nitrobenzylmalonsäureester durch seine in den folgenden Abhandlungen beschriebenen mannigfaltigen Umsetzungen für mich ein erhöhtes Interesse gewann, so habe ich die Natriumverbindungen einiger dem Malonsäureester nahestehender Verbindungen auf das *o*-Nitrobenzylchlorid einwirken lassen in der Hoffnung, vielleicht in glatterer Reaction wie beim Malonsäureester zu einfach nitrobenzylirten Estern zu gelangen, welche die gleichen Umwandlungsproducte wie der *o*-Nitrobenzylmalonsäureester hätten liefern können. Diese Versuche haben nicht zu dem gewünschten Resultate geführt und sollen daher im Folgenden nur in aller Kürze wiedergegeben werden.

o-Nitrobenzylchlorid und Acetessigester.

Di-*o*-nitrobenzylacetessigester, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2C<^{COCH_3}_{COOC_2H_5}$.

Lässt man gleiche Molekeln Natriumacetessigester und *o*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken, so ist die Reaction nach 24stündigem Stehen noch nicht neutral geworden. Beim Kochen wird die Lösung dunkelbraunroth und die alkalische Reaction verschwindet. Man dampft den Alkohol ab, behandelt mit Wasserdampf, nimmt das entstandene Oel mit Aether auf, verdunstet den letzteren und versetzt mit absolutem Alkohol. Es findet reichliche Krystallausscheidung statt. Die nochmals aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung bildet weiche Nädel-

[1]) Diese Berichte 27, 2250.

chen vom Schmp. 103°. Sie lösen sich spielend leicht in Chloroform, sehr leicht in Benzol und Eisessig, leicht in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Ligroïn, nicht in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_7$.

Procente: C 60.00, H 5.00, N 7.00.

Gef. » » 59.69, » 5.15, » 7.02.

Es liegt also der Di-*o*-nitrobenzylacetessigester vor und die Reaction ist in derselben Weise verlaufen, wie sie sich beim Malonsäureester unter Anwendung derselben Mengenverhältnisse vollzieht.

Auf etwa entstandenen Monoester wurde nicht weiter gefahndet.

o-Nitrobenzylchlorid und Cyanessigester.

Di-*o*-nitrobenzylcyanessigester, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2C<^{CN}_{COOC_2H_5}$.

2 Mol. der Natriumverbindung des Cyanessigesters, mit 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid in der beim Malonsäureester angegebenen Weise condensirt, liefern ein Gemenge eines flüssigen Mononitrobenzylesters, welcher nicht weiter untersucht wurde, mit einer nicht unbeträchtlichen Menge des disubstituirten Esters. Der letztere wurde durch kalten Alkohol vom Monoester abgetrennt und aus Alkohol umkrystallisirt. Aus concentrirteren Lösungen krystallisirt die neue Verbindung in kleinen, weissen, unter dem Mikroskop als Prismen erkennbaren Gebilden, verdünntere Lösungen setzen derbe, prismatische Krystalle ab. Der Ester löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in Eisessig, er ist schwer löslich in Ligroïn und unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 81°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3O_6$.

Procente: C 59.53, H 4.44, N 10.97.

Gef. » » 58.87, » 4.61, » 11.01.

o-Nitrobenzylchlorid und Methenyltricarbonsäureester.

Zu dieser Reaction wurde sowohl fertig gebildeter, krystallinischer Methenyltricarbonsäureester angewandt als auch eine Lösung von je einer Molekel Natriumalkoholat, Chlorkohlensäureester und Malonsäureester. In beiden Fällen bildeten sich auf Zusatz von 1 Mol. Natriumalkoholat und 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid grössere Mengen von Di-*o*-nitrobenzylmalonsäureester, während sich in der Mutterlauge davon ein nicht erstarrender zweiter Ester vorfand (wahrscheinlich o-Nitrobenzylmalonsäureester). Es hatte also bei dieser Reaction eine Abspaltung einer Carboxäthylgruppe aus dem Methenyltricarbonsäureester stattgefunden.

Bei der vorstehenden Arbeit habe ich mich der sachkundigen und eifrigen Unterstützung meines früheren Privatassistenten, Hrn. A. Junghahn, zu erfreuen gehabt, welchem ich dafür meinen besten Dank sage.

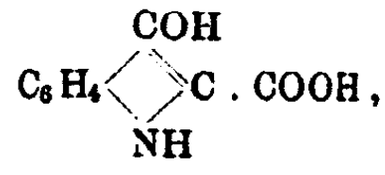
111. Arnold Reissert: Umwandlungen des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters I. — Alkalische Verseifung, Synthese neuer Indolabkömmlinge.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der vorhergehenden Mittheilung ist die Verseifung des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters mit Salzsäure unter Druck beschrieben worden; dieselbe führt zu der bereits seit längerer Zeit bekannten *o*-Nitrohydrozimmtsäure.

Durch Einwirkung von Alkalien lassen sich nun andere Verseifungsproducte aus dem genannten Ester gewinnen, und zwar sind es je nach der Menge des angewandten Alkalis und nach der Erhitzungsdauer zwei verschiedene Säuren, welche dabei auftreten.

Wird der *o*-Nitrobenzylmalonsäureester mit 33procentiger Natronlauge im Verhältnis von 1 Mol. Ester zu 2 Mol. Natronhydrat auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt nach kurzer Zeit, namentlich rasch beim Umschütteln eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit geräth ins Sieden, es entweichen Alkoholdämpfe und die Lösung enthält das normale Verseifungsproduct, die *o*-Nitrobenzylmalonsäure, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(COOH)_2$. Wird dagegen eine grössere Menge Alkali verwendet und längere Zeit erhitzt, so bildet sich eine zweite Säure von der Formel $C_9H_7NO_3$. Diese Verbindung ist also isomer mit der von Baeyer[1]) dargestellten Indoxylsäure,



von welcher sie jedoch deutlich verschieden ist. Dieselbe wird auch beim Kochen der Nitrobenzylmalonsäure mit Natronlauge erhalten. Ihre Bildung aus der letztgenannten Säure lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{10}H_9NO_6 = C_9H_7NO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Sie stellt das Ausgangsmaterial für die in dieser Abhandlung beschriebenen zahlreichen Verbindungen dar.

Um die Constitution der Säure $C_9H_7NO_3$ aufzuklären, wurden die folgenden Versuche mit derselben vorgenommen:

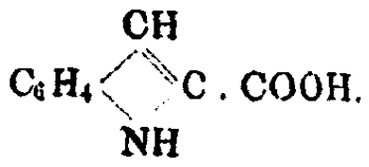
1. Durch Reduction mit Natriumamalgam oder besser mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht die zuerst von E. Fischer[2]) aus Phenylhydrazonbrenztraubensäure bezw. aus deren Ester, später von

---

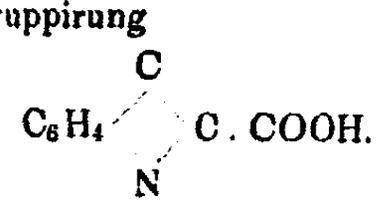
[1]) Diese Berichte 14, 1743.

[2]) Diese Berichte 19, 1567; Ann. d. Chem. 236, 142.

Ciamician und Zatti[1]) aus Methylketol und von Magnanini[2]) aus Acetylmethylketon gewonnene α-Indolcarbonsäure,

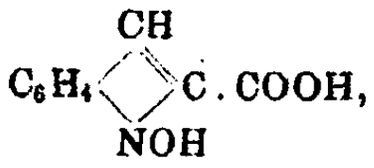


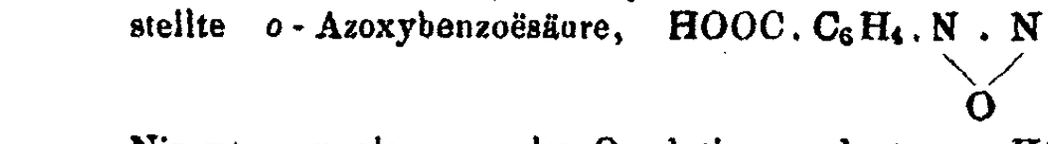
Die neue Verbindung gehört somit der Indolreihe an und enthält die Atomgruppirung



2. Die neue Säure enthält eine Hydroxylgruppe, was daraus hervorgeht, dass sie mit Leichtigkeit ein Acetyl- und Benzoylderivat, sowie Alkylsubstitutionsproducte bildet, welche noch die freie Carboxylgruppe enthalten. Dass die eingetretenen Säure- bezw. Alkoholradicale nicht an Stickstoff und auch, was a priori ja nicht ganz ausgeschlossen wäre, nicht an Kohlenstoff gebunden sind, geht daraus hervor, dass die methylirte Verbindung bei der Reduction fast mit derselben Leichtigkeit wie die ursprüngliche Säure in Indolcarbonsäure übergeht.

3. Die Hydroxylgruppe befindet sich in der Säure $C_9H_7NO_3$ nicht an Kohlenstoff sondern an Stickstoff gebunden. Hierfür spricht schon ihre leichte Ersetzbarkeit durch Wasserstoff, sowie der fast ebenso glatt erfolgende Eintritt eines Wasserstoffatoms für Methoxyl in der methylirten Verbindung. Bewiesen aber wird diese Auffassung durch die folgenden Thatsachen. Wird die ursprüngliche Säure, welcher, wie schon aus den angeführten Umsetzungen mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, die folgende Constitutionsformel beizulegen ist,



mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt, so entsteht als einziges fassbares Oxydationsproduct die zuerst von Griess[3]) dargestellte *o*-Azoxybenzoësäure, 

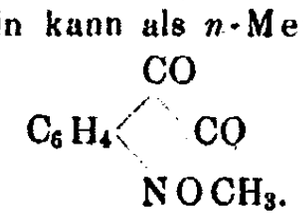
Nimmt man als normales Oxydationsproduct von Körpern, welche der Indolreihe angehören, die aus so vielen Verbindungen dieser Gruppe entstehende Anthranilsäure an, so sollte man erwarten, dass sich eine Säure von der oben angegebenen Constitution durch Oxydation werde

[1]) Diese Berichte **21**, 1930. [2]) Diese Berichte **21**, 1938.
[3]) Diese Berichte **7**, 1611.

in *o*-Hydroxylaminobenzoësäure überführen lassen. Bei der bekannten leichten Oxydirbarkeit des *β*-Phenylhydroxylamins war aber nicht anzunehmen, dass eine solche Säure in Gegenwart von Kaliumpermanganat beständig sein würde, vielmehr müsste dieselbe sich in analoger Weise oxydiren wie das *β*-Phenylhydroxylamin, d. h. sie müsste in ein Azoxyderivat übergehen[1]), eine Voraussetzung, die, wie gesagt, durch den Versuch bestätigt wurde.

Von besonderem Interesse wäre es gewesen, die methylirte Säure in derselben Weise zu oxydiren, es zeigte sich aber, dass hierbei die Einwirkung des Kaliumpermanganats eine tiefergreifende ist, indem auch die Methylgruppe der Oxydation anheimfällt.

4. Nachdem ich mich lange bemüht hatte, entweder die Säure $C_9H_7NO_3$ oder ihr Methylderivat in eine dem Isatin nahestehende Verbindung überzuführen, wobei namentlich die Oxydation mit Halogenen in alkalischer Lösung vergebens versucht wurde, gelang es mir endlich, in dem Oxydationsgemisch von Chromsäure und Eisessig das für den genannten Zweck geeignete Mittel aufzufinden. Die Säure $C_9H_7NO_3$ wird durch dieses Oxydationsmittel eigenthümlicher Weise in Isatin selbst verwandelt, eine Reaction, die sich nur durch Verschiebung oder Abspaltung von Sauerstoff bezw. von Wasser erklären lässt; dagegen gab die methylirte Säure, $C_{10}H_9NO_3$, ein dem Isatin ausserordentlich ähnliches Oxydationsproduct von der Formel $C_9H_7NO_3$, welches nichts anderes sein kann als *n*-Methoxypseudoisatin,

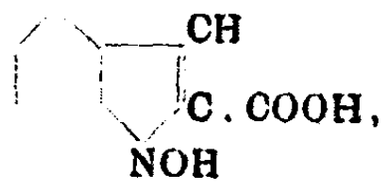


Diese Verbindung liefert ebenso wie das Isatin ein Phenylhydrazon und giebt mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure eine

[1]) Ich habe mich durch einen besonderen Versuch davon überzeugt, dass das *β*-Phenylhydroxylamin, in alkalischer Lösung durch Permanganat oxydirt, als einziges Oxydationsproduct Azoxybenzol bildet. Zu dem Zweck wurden 5.5 g *β*-Phenylhydroxylamin mit 100 g Wasser übergossen, 6 g 33procentige Natronlauge (1 Mol. NaOH) zugesetzt und sofort eine 2procentige Lösung von 2.7 g Kaliumpermanganat unter Umschütteln zufliessen gelassen. Die vom Manganniederschlag abfiltrirte, grüngefärbte, nach Nitrobenzol riechende Flüssigkeit enthält nur wenig organische Substanz. Der Niederschlag wird sammt dem Filter mit Alkohol erschöpfend ausgekocht, filtrirt und der Alkohol verdampft. Es hinterbleibt ein gelbes Oel, welches nach Zufügung eines Krystalls von Azoxybenzol sofort, langsamer beim Reiben erstarrt. Die Menge des Rohproducts, welches frei war sowohl von Nitrobenzol als auch von unverändertem Phenylhydroxylamin betrug 4.2 g = 84 pCt. der Theorie. Der geringe Verlust rührt jedenfalls davon her, dass sich in der alkalischen Lösung schon vor dem Zusatz des Oxydationsmittels kleine Mengen Nitrobenzol gebildet hatten (vergl. Bamberger, diese Berichte 27, 1551). Nach einmaligem

Färbung, welche von der Indopheninreaction des Isatins nicht zu unterscheiden ist.

Nach den vorstehend skizzirten Versuchen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die neue Säure als *n*-Oxyindol-*α*-carbonsäure,

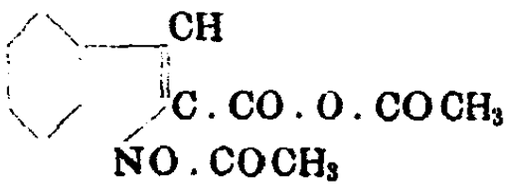


aufzufassen ist. Wir haben also in ihr zum ersten Mal eine Substanz vor uns, welche den Hydroxylaminrest : NOH als Glied eines ringförmigen Atomcomplexes aufweist.

Von den weiteren mit der Säure ausgeführten Umwandlungsreactionen seien noch die folgenden erwähnt:

5. Oxydationsmittel, wie Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd etc. führen dieselbe in einen blauen, dem Indigo in seinem Aussehen täuschend ähnlichen Farbstoff über, welcher sich jedoch durch seine Löslichkeitsverhältnisse, vor Allem durch seine Löslichkeit in Alkalien scharf vom Indigo unterscheidet. Energischere Einwirkung derselben Oxydationsmittel, welche zur Bildung dieses Farbstoffes führen, bewirkt dessen Zerstörung, weshalb die Ausbeute an demselben stets eine sehr geringe bleibt.

Dieselbe Verbindung bildet sich ferner aus dem unten beschriebenen *n*-Acetoxyindolcarbonsäure-Essigsäureanhydrid von der Formel



in einer spontan unter starker Erhitzung verlaufenden Reaction, wenn man die genannte Verbindung mit starkem Alkali übergiesst. Auch bei dieser Reaction ist die Ausbeute nur gering, da sich eine grosse Menge undefinirbarer Nebenproducte bildet. Wegen seiner phenolartigen Natur (der Körper löst sich wie gesagt in Alkalien, nicht aber in deren Carbonaten) schlage ich für diesen Farbstoff die Bezeichnung Indoxin vor. Seine empirische Formel ist $C_{18}H_{12}N_2O_4$.

6. Endlich sei noch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Säure $C_9H_7NO_3$ und deren Methylester erwähnt. Versetzt man die alkalische Lösung der freien Säure mit der äquivalenten Menge Na-

---

Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus die langen, hellgelben Nadeln des Azoxybenzols vom Schmp. 36°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O$.

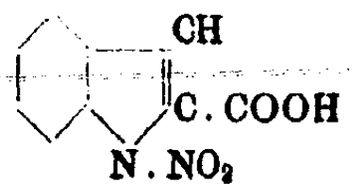
Procente: N 14.14.

Gef. » » 14.31.

triumnitritlösung und säuert das Gemisch mit Salzsäure an, so treten tief violetrothe Färbungen auf und man erhält eine tiefgefärbte Fällung, aus welcher sich durch geeignete Reinigungsmethoden eine intensiv gelb gefärbte Säure von der Formel $C_9H_6N_2O_4$ gewinnen lässt. Die Bildungsgleichung für diese Verbindung wäre die folgende:

$$C_9H_7NO_3 + HNO_2 = C_9H_6N_2O_4 + H_2O.$$

Die neue Verbindung ist kein normales Nitrosamin, da sie nicht die Liebermann'sche Reaction zeigt und auch durch ihre verhältnissmässig grosse Beständigkeit sich als nicht zu dieser Körperklasse gehörig charakterisirt. Am wahrscheinlichsten erscheint es mir, dass hier ein Nitramin der Formel



vorliegt.

Mit dieser Formel steht das Fehlen der Hydroxylgruppe in der neuen Verbindung, im Gegensatz zu der ursprünglichen Säure, im Einklang. Es folgt daraus, dass die Gruppe : NOH in der letzteren den Angriffspunkt für die salpetrige Säure gebildet hat, indem dieselbe in den Complex $N . NO_2$ übergeführt worden ist. Die beschriebene Reaction stellt sich mithin der von Angeli und Rimini[1]) und von F. Tiemann[2]) beobachteten Bildung eines Körpers $C_{10}H_{16}N_2O_2$ aus Campheroxim und salpetriger Säure vollkommen an die Seite. Auch diese von Tiemann als Nitramin angesprochene Verbindung giebt nicht die Liebermann'sche Reaction. Daneben entsteht aus dem Campheroxim das Nitrat des Camphorimins. Dementsprechend sollte man erwarten, dass die Säure $C_9H_7NO_3$ ein Product $C_9H_7NO_2$, d. h. Indolcarbonsäure liefern werde, doch konnte dieser Körper in der aus der freien Säure erhaltenen Verbindung wegen der tief dunkel gefärbten Nebenproducte nicht isolirt werden. Die Ueberführung des Hauptproductes der Reaction in Indolcarbonsäure wurde wegen der geringen Ausbeute, in welcher dasselbe entsteht, bisher nicht ausgeführt.

Wird der Methylester der Oxyindolcarbonsäure in der unten angegebenen Weise mit salpetriger Säure behandelt, so geht er in verschiedene Producte über, von denen eines, wie es scheint, den Methylester der soeben beschriebenen Nitraminsäure darstellt, denn schon beim Auflösen in wässriger Natronlauge in der Kälte geht er in diese letztgenannte Verbindung über. Ueber die Constitution des zweiten bei dieser Reaction entstehenden Productes konnte noch nicht endgültig entschieden werden. In den letzten Mutterlaugen aber konnten in diesem Falle zwei Ester nachgewiesen werden, von denen der eine

[1]) Diese Berichte 28, 1077. [2]) Diese Berichte 28, 1079.

in Alkali unlösliche, zum Theil aus Indolcarbonsäuremethylester besteht, der andere in Alkalien lösliche *n*-Oxyindolcarbonsäuremethylester darstellt, welch letzterer hier wahrscheinlich als Zersetzungsproduct von primär entstandenem Salpetrigsäureester auftritt. Beide letztgenannten Ester bilden sich nur in äusserst geringer Menge.

Experimenteller Theil.

o-Nitrobenzylmalonsäure, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOH)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden je 12 g des von Dinitrobenzylester möglichst befreiten *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters in einem Kölbchen mit 12 g 33procentiger Natronlauge übergossen und auf dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt. Nach etwa 2 Minuten beginnt dann plötzlich eine heftige Reaction, die Masse geräth in starkes Sieden, Alkoholdämpfe entweichen und die vorher röthliche Farbe geht in eine schmutzig grünlich-braune über. Man mässigt die Reaction zweckmässig durch Kühlen mit kaltem Wasser, kocht noch einmal rasch auf und trennt die Lösung von dem unverseift gebliebenen halbfesten Diester[1]) durch Abgiessen oder durch Filtration. Die kalte alkalische Lösung wird mit überschüssiger Salzsäure unter Vermeidung von Erwärmung versetzt. Ist die Verseifung richtig geleitet, so darf hierbei nur geringe Kohlensäureentwicklung auftreten und nur eine Trübung, aber kein Niederschlag entstehen. Die filtrirte Lösung wird ausgeäthert und der Aether verdunstet. Es hinterbleibt ein Oel, welches beim Reiben bald zu einem bräunlichen Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird auf Thon gestrichen und nach dem Trocknen weiter gereinigt. Er enthält noch Spuren der durch weitergehende Umsetzung in der alkalischen Lösung entstandenen Oxyindolcarbonsäure, erkennbar an einer schwachen Rothfärbung beim Uebergiesen mit conc. Salpetersäure. Aus 60 g Ester, welche noch 12 g Diester enthielten, wurden auf diese Weise 27 g rohe Säure erhalten, was einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie entspricht.

Zur Reinigung führt man die Säure in ihr in Alkohol schwer lösliches Ammoniakzalz über, indem man sie in wenig Alkohol löst und der Lösung starkes alkoholisches Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zusetzt. Es entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Abkühlen vermehrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol ist derselbe vollkommen weiss. Er wird in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die Lösung darf nicht zu concentrirt angewandt werden, da alsdann durch Salzsäure nicht die freie Säure, sondern deren in kaltem Wasser ziemlich schwer lös-

[1]) Dass der Di-*o*-nitrobenzylmalonsäureester durch wässrige Alkalilösung auch bei tagelangem Erhitzen nicht verseift wird, ist schon von Lellmann und Schleich (Diese Berichte 20, 439) hervorgehoben worden.

liches primäres Ammoniaksalz in silberglänzenden, gut ausgebildeten Krystallen gefällt wird.

Die reine o-Nitrobenzylmalonsäure krystallisirt erst nach längerem Stehen ihrer wässrigen Lösung in schön ausgebildeten, farblosen, rechtwinkligen Stäbchen aus, die unter Gasentwicklung bei 161° schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Eisessig, leicht in Aether und heissem Wasser und ist so gut wie unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_6$.

Procente: C 50.21, H 3.77, N 5.86.
Gef. » » 49.86, » 3.88, » 5.44.

Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen der Formel

$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CH<\begin{matrix}COOMe\\COOH\end{matrix}$ und $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOMe)_2$

Das primäre Ammoniaksalz entsteht, wie bereits oben angedeutet, wenn man eine Lösung des secundären Salzes mit Salzsäure versetzt. Es krystallisirt, in wenig warmem Wasser gelöst, beim Erkalten der Lösung in schön ausgebildeten Prismen vom Schmp. 169°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_6$.

Procente: N 10.93.
Gef. » » 10.65.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt die folgenden Fällungsreactionen: Mit einer Lösung von

Calciumchlorid erst nach dem Aufkochen einen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag;

Baryumchlorid weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung;

Magnesiumsulfat desgleichen;

Bleinitrat einen weissen, schwerlöslichen Niederschlag;

Silbernitrat desgleichen, beim Erhitzen tritt Verfärbung ein;

Kupfersulfat auch beim Aufkochen keinen Niederschlag;

Ferrosulfat keine Fällung;

Ferrichlorid in der Kälte keine Fällung, beim Erhitzen Zersetzung;

Quecksilberchlorid keinen Niederschlag.

Das secundäre Ammoniaksalz, durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Ammoniak und Säure erhalten, ist in Wasser leichter löslich als das primäre Salz. Es schmilzt bei 172°. Seine wässrige Lösung giebt mit

Calciumchloridlösung nach einigem Stehen, in concentrirter Lösung sofort einen krystallinischen Niederschlag; beim Erhitzen entsteht derselbe schneller.

Baryumchlorid verhält sich ebenso.

Magnesiumchlorid giebt weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung.

Bleinitrat erzeugt ein weisses, amorphes, in siedendem Wasser schwer lösliches Salz.

Silbernitrat giebt einen amorphen, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen bräunt und zersetzt.

Quecksilberchlorid liefert beim Erhitzen einen schwer löslichen weissen Niederschlag.

Kupfersulfat erzeugt beim Erhitzen eine schön blaue schwere Fällung;

Ferrosulfat beim Erhitzen eine Trübung;

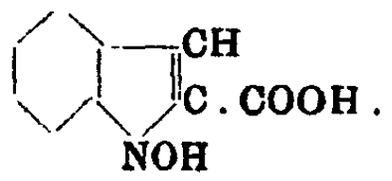
Ferrichlorid eine gelbliche Trübung, beim Erhitzen einen gelblichen Niederschlag.

Sämmtliche Salze erleiden beim Erhitzen heftige Zersetzung, weshalb die beim directen Glühen erhaltenen analytischen Werthe stets etwas zu niedrig ausfielen.

Die *o*-Nitrobenzylmalonsäure geht bei der Reduction in saurer Lösung in Carbostyril-β-carbonsäure über, Schwefelammonium erzeugt die Oxyindolcarbonsäure, ebenso Kochen mit überschüssiger Natronlauge.

Durch Esterificirung mit Alkohol und Salzsäure entsteht, wie in der vorstehenden Mittheilung erwähnt, der reine *o*-Nitrobenzylmalonsäureester.

n-Oxyindol-α-carbonsäure,



Diese Säure entsteht in guter Ausbeute, wenn man die *o*-Nitrobenzylmalonsäure mit einer wässrigen Lösung von 4 Mol. Natronhydrat $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde kocht, bequemer lässt sie sich direct aus dem *o*-Nitrobenzylmalonsäureester nach folgendem Verfahren gewinnen:

Je 12 g Nitrobenzylmalonsäureester werden mit dem gleichen Gewicht Natronlauge von 33 pCt. in der bei der Nitrobenzylmalonsäure beschriebenen Weise verseift, die heftige Reaction wiederum durch Kühlen gemildert, mehrere solcher Lösungen sammt dem ausgeschiedenen Diester mit der 1—2fachen Menge Wasser in einen Rundkolben gespült, auf je 12 g angewandten Esters noch 8 g 33procentige Natronlauge zugesetzt und noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler in kräftigem Sieden erhalten. Die gekühlte Lösung wird in einem Becherglase in eine Kältemischung gebracht, nachdem der unveränderte Diester durch Abgiessen und sorgfältiges Durchkneten mit Wasser entfernt und das letztere der Flüssigkeit zugefügt ist, und nun die der gesammten Natronmenge entsprechende Quantität 10procentiger Salzsäure langsam zugesetzt. Es findet dabei heftige Kohlen-

säureentwicklung und Bildung eines bräunlichgrauen, schweren, krystallinischen Niederschlages statt. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und am besten durch Aufstreichen auf poröse Thontteller getrocknet, da beim Trocknen der noch stark feuchten Masse in der Hitze leicht Blaufärbung auftritt. Ist die Operation richtig geleitet, so stellt die schliesslich bei 100° getrocknete Säure eine rein graue Masse dar. Die Ausbeute betrug stets die Hälfte des angewandten Esters (nach Abzug des zurückgebliebenen Diesters), was etwas mehr als 80 pCt. der Theorie entspricht.

Die Reinigung der Säure ist wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit mit Schwierigkeiten und Verlusten verbunden. Zur Weiterverarbeitung ist die direct erhaltene Substanz genügend rein, zur Analyse wurde sie in folgender Weise weiter gereinigt: Man führt sie zunächst durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in ihr Kalksalz über, kühlt die Lösung desselben stark ab, versetzt mit Salzsäure und bringt die Säure durch Reiben mit dem Glasstab zur möglichst raschen Ausfällung, da beim freiwilligen Krystallisiren stets grünlich bis bläulich gefärbte Producte entstehen. Die ausgeschiedene Masse wird darauf in wenig Aceton gelöst und durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser gefällt. Man kann auch die rohe Säure durch Waschen mit Benzol, welches sich dabei blau färbt, von den Beimengungen trennen und darauf in Aceton aufnehmen. Man erhält so schwach glänzende, kleine, fast weisse, sternförmig vereinigte Prismen, welche aber meist noch einen Stich ins Grüne aufweisen. Der Schmelzpunkt liegt bei 159.5°, beim Schmelzen tritt heftige Zersetzung und Bildung eines smaragdgrünen Oeles ein. Die neue Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und Ligroïn; in heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, die wässrigen Lösungen färben sich allmählich grün und scheiden erst nach einiger Zeit gefärbte Krystalle aus; in angesäuertem Wasser ist sie schwerer löslich als in reinem.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_3$.

Procente: C 61.02, H 3.96, N 7.91.

Gef. » » 61.08, » 4.32, » 7.76.

Sehr charakteristisch sind die folgenden Reactionen der Säure: Mit concentrirter Salpetersäure übergossen giebt sowohl die feste Verbindung, als auch ihre Lösung eine tief kirschrothe, beim Stehen in Gelb übergehende Färbung. Da keines der von mir dargestellten Derivate der Säure diese Eigenschaft aufweist, so wurde dieselbe häufig mit Erfolg zur Erkennung der Vollständigkeit einer Umwandlungsreaction benutzt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung in der Kälte farblos auf, beim Erwärmen entsteht jedoch eine intensiv blaue Lösung, welche beim Eingiessen in Wasser klar bleibt und ihre

Färbung behält; beim Versetzen mit Ammoniak geht die Farbe in Grün über. Die ammoniakalischen und ätzalkalischen Lösungen der Säure färben sich beim Stehen an der Luft, namentlich in dünnen Schichten, zunächst smaragdgrün, dann blaugrün, schliesslich indigblau, in geringerem Maasse treten diese Färbungen auch in der wässrigen Lösung der freien Säure auf.

Die wässrige Lösung der Säure erzeugt auf Zusatz von Eisenchlorid eine blaue Lösung und eine tiefrothe Säure, welche sich in Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löst, auch die meisten anderen Salze derselben sind grün gefärbt. Chlorkalk, vorsichtig zu der vorher erwärmten wässrigen Lösung der Oxindolcarbonsäure gesetzt, ruft eine dem Indigo sehr ähnliche Fällung hervor, ebenso verhalten sich Wasserstoffsuperoxyd und Bromwasser. Chromsäure, Permanganat, Ferridcyankalium erzeugen schon in der Kälte rothe bis rothbraune Färbungen und Niederschläge.

Fehling'sche Lösung wird von der Oxyindolcarbonsäure sowohl, als auch von denjenigen Derivaten derselben, welche die freie Hydroxylgruppe enthalten oder in denen die Hydroxylgruppe einen leicht abspaltbaren Substituenten trägt, in der Hitze energisch reducirt, während in der Kälte keine Einwirkung zu bemerken ist.

Wie aus den angeführten Reactionen hervorgeht, stellt die *n*-Oxyindolcarbonsäure eine durch chemische Agentien leicht angreifbare, wenig stabile Verbindung dar. Auch in ganz reinem Zustand färbt sie sich beim längeren Aufbewahren im geschlossenen Gefäss grünlich.

Die Salze der neuen Säure sind grösstentheils wenig charakteristisch und unbeständig. Das Kalksalz fällt aus concentrirten Lösungen als gelblicher Niederschlag aus, das Barytsalz bildet eine ziemlich schwer lösliche weisse Fällung, beim Kochen derselben mit Wasser tritt Blaufärbung auf. Mit Ferrosulfat liefert die Ammoniaksalzlösung beim Kochen eine tief grünschwarze, allmählich in Blau übergehende Lösung, Ferrichlorid erzeugt einen violetten Niederschlag. Kupfersulfat giebt in der Kälte sofort eine braune Fällung, das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag, der beim Stehen langsam, beim Kochen rasch schwarz wird unter Bildung einer rothen Lösung, Quecksilberchlorid ruft eine gelbliche, beim Kochen dunkel werdende Fällung hervor.

Der Methylester, $C_8H_6NO \cdot COOCH_3$, wird dargestellt, indem je 10 g Säure mit 100 ccm Methylalkohol übergossen und in die Flüssigkeit anfangs ohne Kühlung bis zur vollständigen Lösung der Säure, dann unter guter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet wird. Der Methylakohol wird im Wasserbade grösstentheils verdampft, der Rückstand durch Uebergiessen mit Wasser und Reiben zum Erstarren gebracht, dann mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Das

Reactionsproduct stellt eine fast schwarze Masse dar, welche wiederholt mit Ligroïn ausgekocht wird, bis dieses Lösungsmittel nichts mehr aufnimmt. Es hinterbleibt eine schwarze zähe Masse, während die Lösung grünlich-gelb gefärbt ist; sie wird nochmals mit Thierkohle aufgekocht. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Esters in schneeweissen, glänzenden, langen Nadeln von angenehmem Geruch aus, der Rest wird durch Verdunsten des Ligroïns gewonnen. Der Ester schmilzt nicht ganz scharf bei 100 — 101°, er löst sich sehr leicht in allen organischen Lösungsmitteln, in Ligroïn etwas schwerer. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt nur 50 pCt. der angewandten Säure, da ein beträchtlicher Theil der letzteren in die oben erwähnten schwarzen undefinirbaren Massen verwandelt wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_3$.

Procente: C 62.83, H 4.71.

Gef. » » 62.82, » 5.46.

Der Ester löst sich in Aetzalkalilösungen auf und wird durch Kohlensäure aus diesen Lösungen gefällt, doch tritt dabei sehr rasch eine partielle Verseifung ein.

Der Aethylester, $C_8H_8NO \cdot COOC_2H_5$, wird ganz in derselben Weise dargestellt, wie der Methylester. Er löst sich in Ligroïn noch leichter als dieser und krystallisirt daher erst beim Verdampfen des Lösungsmittels in prachtvollen, derben, farblosen, zugespitzten Prismen aus. Der Schmelzpunkt ist auch bei dieser Verbindung nicht ganz scharf, er liegt bei 65°. Sie giebt ebensowenig wie der Methylester die rothe Färbung mit Salpetersäure, welche für die freie Säure so charakteristisch ist, sondern bildet nur eine braune Flüssigkeit. In Natronlauge löst der Ester sich mit gelber Farbe auf.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$.

Procente: C 64.39, H 5.37, N 6.83.

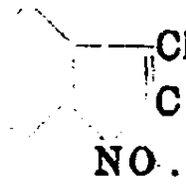
Gef. » » 63.95, » 5.54, » 7.17.

Eine Bestimmung des Molekulargewichts in Eisessiglösung ergab:

Ber. M 205.

Gef. » 231, 217.

n-Benzoxy-α-indolcarbonsäure,



$NO \cdot COC_6H_5$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man die Oxyindolcarbonsäure in verdünnter Natronlauge im Verhältniss von 1 Mol. Säure auf 2 Mol. Natronhydrat auflöst und die Lösung mit 1 Mol. Benzoylchlorid durchschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist, wobei sich die Lösung hellroth färbt. Ein Ueberschuss von Alkali oder längeres Stehenlassen der entstandenen Lösung ist zu vermeiden, da alsdann bald eine smaragdgrüne Färbung auftritt, welche die beginnende Zer-

setzung der entstandenen Verbindung anzeigt. Die durch Mineralsäure aus der Lösung gefällte Verbindung ist alsdann meist bläulich gefärbt, während man bei vorsichtigem Arbeiten eine gelblich-graue Fällung erhält.

Die saure Lösung enthält noch beträchtliche Mengen derselben Substanz, welche sich durch Extraction mit Aether daraus gewinnen lassen. Die etwa vorhandenen färbenden Beimengungen können durch Auflösen des Reactionsproductes in Benzol und Fällen mit Ligroïn entfernt werden, da sie in dem Gemisch mit blauer Farbe gelöst bleiben. Zur weiteren Reinigung wird die neue Verbindung aus Benzol umkrystallisirt und so in winzigen, schneeweissen Kryställchen vom Schmp. 151° (unter Zersetzung) erhalten. Die benzoylirte Säure löst sich leicht in Aether, Aceton, heissem Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform, Eisessig, etwas schwerer in Benzol, schwer in Ligroïn und in Wasser. Sie zeigt nicht die Rothfärbung mit Salpetersäure.

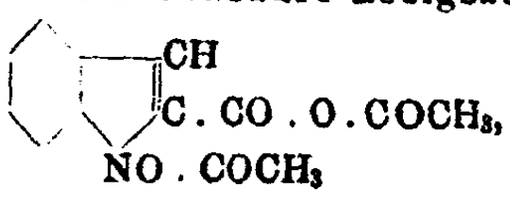
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}NO_4$.

Procente: C 68.33, H 3.91, N 4.98.

Gef. » » 67.64, » 3.89, » 5.01.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Oxyindolcarbonsäure führt in der Wärme eine vollständige Zersetzung der Säure herbei, in der Kälte dagegen lassen sich nebeneinander zwei verschiedene Verbindungen in guter Ausbeute gewinnen. Zur Darstellung derselben übergiesst man 5 g Säure mit 25 g Essigsäureanhydrid, wobei die erstere allmählich in Lösung geht. Man lässt das Anhydrid unter zeitweiligem Umschütteln so lange einwirken, bis eine Probe der Lösung nach dem Verreiben mit Wasser und Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu der ausgeschiedenen Masse keine Rothfärbung mehr erkennen lässt. Die Flüssigkeit wird nun langsam unter kräftigem Schütteln in eine Lösung von etwas mehr als der auf das angewandte Essigsäureanhydrid berechneten Menge 5 procentiger Natriumbicarbonatlösung eingetragen, wobei ein Theil des Reactionsproducts sich krystallinisch abscheidet, während ein anderer Theil sich in der alkalischen Flüssigkeit auflöst. Der alkaliunlösliche Theil stellt das

n-Acetoxy-*α*-indolcarbonsäure-Essigsäureanhydrid,



dar. Die Verbindung wird abgesaugt, getrocknet und aus Ligroïn umkrystallisirt oder auch durch Lösen in wenig Aceton in der Kälte und vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser gereinigt. Sie bildet farblose, glänzende Nadeln, welche nach vorherigem Sintern bei 107° schmelzen und sich spielend leicht in Benzol, Chloroform, Aceton,

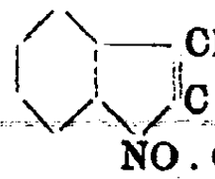
leicht in Eisessig, Alkohol, Aether, schwer in Ligroïn lösen. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. In verdünnter Natronlauge löst sich der Körper beim gelinden Erwärmen oder beim Schütteln unter Essigsäurebildung und Entstehung der Oxyindolcarbonsäure vom Schmp. 159.5°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO_5$.

Procente: C 59.77, H 4.21, N 5.36.

Gef. » » 59.25, » 4.49, » 5.65.

Die beschriebene Verbindung ist von besonderem Interesse wegen ihres unter spontaner Reaction verlaufenden Ueberganges in den unten beschriebenen blauen Farbstoff, das Indoxin.

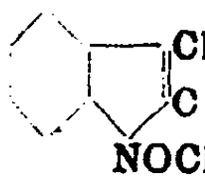
n-Acetoxy-*α*-indolcarbonsäure, 

Die Säure findet sich in der Natriumbicarbonatlösung vor, welche bei der Gewinnung der vorigen Verbindung benutzt worden ist. Man erhält sie beim Ansäuern dieser Lösung in Gestalt einer voluminösen, fast weissen Masse. Die Reinigung geschieht am besten durch Lösen in Aceton und Ausspritzen mit Wasser. Die Säure bildet kleine, weisse Nädelchen, welche sich beim Trocknen im Vacuum etwas verfärben und nach vorheriger Braunfärbung und Sinterung bei 161° schmelzen. Sie löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Aether, Eisessig schon in der Kälte, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn und Wasser. Aus den Benzol- und Chloroformlösungen fällt Ligroïn, aus den Alkohol- und Acetonlösungen Wasser die Substanz in haarfeinen Nädelchen aus. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Beim Auflösen in verdünnter Natronlauge wird sofort die Acetylgruppe abgespalten, was daraus hervorgeht, dass die gefällte Säure die Salpetersäurereaction der Oxyindolcarbonsäure zeigt, während die acetylirte Säure keine Rothfärbung mit Salpetersäure entstehen lässt. Beim längeren Stehen der alkalischen Lösung treten die von der Oxyindolcarbonsäure her bekannten Färbungen auf, beim Ansäuern scheint jedoch nicht die letztgenannte Säure, sondern eine sehr hochschmelzende neue Verbindung gefällt zu werden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_4$.

Procente: C 60.27, H 4.11, N 6.39.

Gef. » » 60.27, » 4.49, » 6.59.

n-Methoxy-*α*-indolcarbonsäure, 

Während Methylalkohol und Salzsäure die Oxyindolcarbonsäure in normaler Weise verestern, erzeugen Natriummethylat und Jodme-

thyl eine mit dem Methylester isomere Verbindung, welche noch die freie Carboxylgruppe enthält und in welcher mithin die Methylgruppe den Wasserstoff der am Stickstoffatom haftenden Hydroxylgruppe substituirt hat. Die Säure lässt sich sowohl durch Verseifung ihres weiter unten beschriebenen Methylesters, welche schon nach viertelstündigem Kochen desselben mit der berechneten Menge 10procentiger Natronlauge vollständig ist, als auch auf folgende Weise gewinnen:

1 Mol. Oxyindolcarbonsäure wird in der 8—10fachen Menge Methylalkohol gelöst, dazu eine Lösung von 2 Atomen Natrium in Methylalkohol und 2 Mol. Jodmethyl gefügt und die Mischung am Rückflusskühler im Wasserbade bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht, wozu $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde erforderlich ist. Der Methylalkohol wird verjagt und der Rückstand, welcher das Natriumsalz der neuen Säure darstellt, in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt und mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene Säure wird durch Lösen in heissem Aceton und Zusatz von heissem Wasser zu der Lösung in meist noch bräunlich gefärbten Nadeln erhalten. Aus 5 g roher Oxyindolcarbonsäure werden in der beschriebenen Weise 4.3 g einmal umkrystallisirte methylirte Säure erhalten, was einer Ausbeute von 80 pCt. der Theorie entspricht. Zur vollständigen Reinigung ist es nothwendig, das Umkrystallisiren aus Aceton noch einige Male zu wiederholen; man erhält dann die Säure in farblosen, glänzenden, gut ausgebildeten Nadeln, welche bei 185° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen, in heissem Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Aceton leicht löslich sind, etwas schwerer in Chloroform, sehr schwer in Ligroïn und in Wasser.

Ber. für $C_{10}H_9NO_3$.

Procente: C 62.83, H 4.71, N 7.33.

Gef. » » 62.60, » 4.70, » 7.61.

Die methylirte Säure wird zum Unterschied von der nicht methylirten Verbindung weder durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, noch durch Eisenchlorid angegriffen und ist auch gegen Natriumnitrit und Salzsäure sowie gegen heisse Fehling'sche Lösung unempfindlich. Sie ist überhaupt im Gegensatz zu der Oxyindolcarbonsäure eine recht beständige Substanz.

Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit der Lösung von:

Calciumchlorid in der Kälte zunächst keinen Niederschlag, beim Erwärmen beginnt die Krystallisation, welche sich unter dem Mikroskop als aus kleinen, abgestumpften Prismen bestehend erweist;

Baryumchlorid unter denselben Bedingungen einen aus sternförmig vereinten, flachen Nadeln bestehenden Niederschlag;

Magnesiumchlorid weder in der Kälte noch in der Hitze einen Niederschlag;

Bleinitrat, Alaun und Quecksilberchlorid sofort schwerlösliche, weisse Fällungen;

Silbernitrat ein in viel heissem Wasser unter geringer Zersetzung lösliches Silbersalz, das aus seiner wässrigen Lösung nicht gut krystallisirt;

Ferrichlorid eine braunrothe Fällung;

Kupfersulfat ein grünes, unlösliches Salz.

Der Methylester, $C_9H_8NO.COOCH_3$, lässt sich auf zweierlei Arten erhalten; er entsteht sowohl durch Esterificirung der zugehörigen Säure mit Methylalkohol und Salzsäure als auch durch Kochen von 1 Mol. Natriummethylat und 1 Mol. Jodmethyl mit der methylalkoholischen Lösung des Oxyindolcarbonsäuremethylesters bis zum Eintritt neutraler Reaction. Lässt man dagegen 1 Mol. Natriummethylat und 1 Mol. Jodmethyl auf die Methoxyindolcarbonsäure in methylalkoholischer Lösung einwirken, so bilden sich selbst bei längerem Kochen nur Spuren des Esters. Es zeigt sich also, dass Methylalkohol und Salzsäure lediglich die Esterificirung der Carboxylgruppe der Oxyindolcarbonsäure herbeiführen, während Natriummethylat und Jodmethyl im Wesentlichen nur eine Methylirung der Hydroxylgruppe der genannten Säure bewirken.

Zur Reingewinnung des Esters wird die methylalkoholische Lösung desselben eingedampft und das rückständige Oel mit Wasser verrieben, wobei es erstarrt. Die Masse wird in kochendem Ligroïn aufgenommen und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt der Ester in kurzen, dicken, wasserhellen Rhomben, die bei 65° sintern und bei 67—68° nicht ganz scharf schmelzen. Sie lösen sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn liegt der Schmelzpunkt bei 68°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$.

Procente: C 64.39, H 5.37, N 6.83.

Gef. » » 64.74, » 5.51, » 6.96.

Der Ester wird beim Digeriren mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr bei 100° nicht verändert.

Das Chlorid, $C_9H_8NO.COCl$, bildet sich auf folgende Weise: Je 2 g Säure werden fein gepulvert mit 10 g Phosphoroxychlorid übergossen, wobei theilweise Lösung, aber keine sichtbare Reaction eintritt. Man setzt darauf 4.5 g Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in kleinen Portionen zu. Es findet unter spontaner Erwärmung Dunkelfärbung und Chlorwasserstoffentwicklung statt. Die Lösung wird vorsichtig unter Vermeidung von Erwärmung in Wasser gegossen, wobei nur eine geringe Menge Säure regenerirt

wird. Zur Reinigung wird das ausgeschiedene Chlorid aus Ligroïn unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich lange, weisse Nadeln vom Schmp. 61°, welche sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln spielend leicht lösen und durch Wasser erst beim Kochen langsam in die Säure zurückverwandelt werden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8NO_2Cl$.

Procente: Cl 16.90.
Gef. » » 16.59.

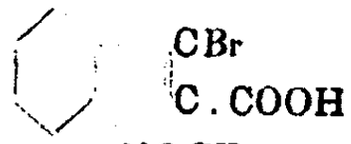
Das Amid, $C_9H_8NO.CONH_2$, entsteht durch Kochen des Chlorids mit Ammoniak. Zweckmässig wird seine Darstellung mit der des Chlorids in der Weise vereinigt, dass man nach dem Zersetzen der Phosphorchloride durch Wasser die das Säurechlorid enthaltende Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und aufkocht, wobei ein Theil des entstandenen Amids in Lösung geht. Man kühlt sorgfältig ab, filtrirt und krystallisirt zweimal aus Wasser um. Aus dem ammoniakalischen Filtrat lässt sich die regenerirte Säure durch Ansäuern wiedergewinnen. Das Amid stellt weisse, seideglänzende, der Benzoësäure sehr ähnlich sehende Blättchen dar, welche bei 108° schmelzen. Es löst sich spielend leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn und Wasser. In concentrirten Mineralsäuren löst es sich auf und wird durch Wasser aus diesen Lösungen wieder abgeschieden.

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

Procente: C 63.16, H 5.26, N 14.74.
Gef. » » 63.41, » 5.68, » 14.36.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf die Chloroformlösung des Amids entsteht ein aus Alkohol in prächtigen, schneeweissen, glänzenden, kurzen Prismen krystallisirendes Bromderivat, welches bei 175° schmilzt.

β-Brom-*n*-methoxy-α-indolcarbonsäure,



Die Methoxyindolcarbonsäure lässt sich leicht bromiren. Zu diesem Zweck wird 1 Mol. der Säure in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und zu der kalten Lösung 2 Atome Brom, gleichfalls in Eisessig gelöst, hinzugefügt. Es beginnt fast momentan die Krystallisation einer neuen bromhaltigen Säure, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig in glänzenden, kurzen Nadeln erhalten wird, die bei 189° schmelzen. Die bromirte Säure ist in Ligroïn und Wasser sehr schwer löslich, ziemlich leicht in heissem Methyl- und

Aethylalkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, leicht in Chloroform, sehr leicht in Aether. Aus Alkohol krystallisirt sie in kurzen, derben Prismen oder Nadeln.

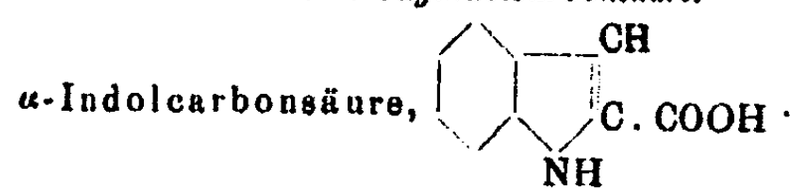
Analyse: Ber. für $C_{10}H_8NO_3Br$

Proc.: C 44.44, H 2.96, N 5.18, Br 29.63.

Gef. » » 44.77, » 3.19, » 5.14, » 28.03, 28.63, 28.79 [1]).

Dass das Brom in dieser Verbindung in den Pyrrolkern des Indolcomplexes eingetreten ist, wurde daraus geschlossen, dass bei der Oxydation der Verbindung mit Chromsäure und Eisessig eine bromfreie Substanz erhalten wurde, deren Phenylhydrazon mit dem Phenylhydrazon des weiter unten beschriebenen *n*-Methoxypseudoisatins vom Schmp. 128° identisch zu sein schien, doch konnte die Identificirung wegen der geringen Menge des erhaltenen Products nicht mit voller Schärfe durchgeführt werden. Die Constitution der bromirten Säure wird daher nur mit Vorbehalt angegeben.

Reduction der n-Oxyindolcarbonsäure.



Zur Reduction wird die Säure in 15 Th. Eisessig gelöst und in die siedende Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die Färbung der Flüssigkeit nicht mehr heller wird. Man setzt etwas Wasser zu, filtrirt vom ungelösten Zinkstaub und ausgefallenen Verunreinigungen ab, verdünnt das Filtrat weiter, stumpft die Hauptmenge der Essigsäure mit Ammoniak ab und extrahirt mit Aether. Die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende essigsaure Lösung lässt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser die Säure krystallinisch ausfallen. Sie wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden, schwach grau gefärbten Nadeln erhalten, welche, nach dem Sintern oberhalb 200°, bei 203° schmelzen. Fischer[2]) giebt als Schmelzpunkt der α-Indolcarbonsäure 200—201° an; Ciamician und Zatti[3]) fanden 203—204°. Die Säure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol. Ihre Eigenschaften stimmen im allgemeinen mit den von Fischer sowie von Ciamician und Zatti angegebenen überein, doch erhielt ich die Verbindung nicht in haarfeinen Nadeln, sondern in derberen, nadelförmigen Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_2$.

Procente: C 67.08, H 4.35, N 8.69.

Gef. » » 67.02, » 4.54, » 8.36.

[1]) Die Ursache des stets zu niedrigen Ausfallens der Brombestimmungen habe ich nicht ermitteln können.

[2]) Diese Berichte 19, 1567. Ann. d. Chem. 236, 142.

[3]) Diese Berichte 21, 1930.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid liess sich die Säure leicht in das von Ciamician und Zatti[1]) beschriebene, in gelblichen, seideglänzenden Nadeln sublimirende, oberhalb 300° schmelzende Anhydrid verwandeln. Aus viel Eisessig krystallisirt diese Verbindung gleichfalls in gelblichen Nadeln von starkem Seidenglanz.

Auch durch Natriumamalgam lässt sich die *n*-Oxyindolcarbonsäure in die Indolcarbonsäure überführen, doch ist die Ausbeute dabei eine geringere als bei der Reduction mit Zinkstaub, da ein Theil der Oxysäure in den unten beschriebenen blauen Farbstoff übergeht, welcher dann weiter reducirt wird.

Reduction der n-Methoxyindolcarbonsäure.

In der Einleitung ist bereits erwähnt worden, dass auch die methylirte Säure bei der Reduction in Indolcarbonsäure übergeht; hier aber eignet sich Natriumamalgam besser als Zinkstaub, da der letztere die Säure schwieriger angreift. Will man denselben als Reductionsmittel benutzen, so ist es nothwendig, einen grossen Ueberschuss davon anzuwenden und längere Zeit zu kochen. Sehr glatt gelingt dagegen die Reduction beim Schütteln der alkalischen Lösung der Säure mit 2½proc. Natriumamalgam. Die fast farblose Reductionsflüssigkeit wird nach dem Abgiessen vom Quecksilber und Filtriren angesäuert und die durch Salzsäure gefällte Indolcarbonsäure, welche sich mit der aus der Oxyindolcarbonsäure erhaltenen Substanz in allen Stücken als identisch erwies und wie diese bei 203° schmolz, aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_2$.

	Procente:	C 67.08,	H 4.35.
Gef.	»	» 66.81,	» 4.50.

Oxydation der n-Oxyindolcarbonsäure mit Kaliumpermanganat.

o-Azoxybenzoësäure, $HOOC.C_6H_4.N{<}\overset{O}{}{>}N.C_6H_4.COOH$.

Je 8 g Oxyindolcarbonsäure werden in 100 ccm 5proc. Natronlauge gelöst und zu der zweckmässig durch Hineinwerfen von Eisstückchen abgekühlten Lösung eine kalte 2proc. Lösung von 19 g Kaliumpermanganat unter Umschwenken langsam zufliessen gelassen. Die Reduction des Permanganats findet sofort statt. Es bleibt schliesslich eine schwache Rothfärbung bestehen, welche durch Zusatz von etwas Alkohol zerstört wird. Die von dem Manganniederschlag abfiltrirte, gelbroth gefärbte Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, von ausgefallenen braunen Flocken abfiltrirt und die Lösung mit Aether erschöpfend extrahirt.

[1]) loc. cit. 1931.

Aus der Lösung krystallisiren bald gelbrothe Kryställchen. Man lässt zweckmässig nicht allen Aether verdunsten, da zuletzt Verunreinigungen ausfallen, sondern entfernt die Krystalle vorher aus der Lösung, streicht sie auf Thon und krystallisirt aus Alkohol um. Sollte hierbei in Folge der vorhandenen Verunreinigungen noch keine Krystallabscheidung erfolgen, so wird der Alkohol grösstentheils abgedampft, die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wiederum durch Aufstreichen auf porösen Thon von Beimengungen befreit und von Neuem aus Alkohol krystallisirt. Aus der ursprünglichen ätherischen Mutterlauge gewinnt man durch Lösen des dunkelgefärbten Rückstandes in Ammoniak, Kochen der Lösung mit Thierkohle, Ansäuern, Entfernung der zuerst ausgefallenen Flocken und Ausäthern des Filtrats noch weitere kleine Mengen des Oxydationsproductes in gelbrothen Krystallen.

Nach abermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt die Säure fast farblose, rhombische Prismen dar, die, im Schmelzröhrchen erhitzt, sich oberhalb 200° dunkler färben und bei 237—240° unter Zersetzung und Dunkelfärbung schmelzen. Die Säure löst sich sehr schwer in Benzol, Chloroform, Ligroïn, schwer in Aether und Wasser, leichter in Alkohol, Eisessig, Aceton. Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform, Schmelzpunkt und Analyse lassen die Säure mit Sicherheit als identisch mit der von Griess [1]) entdeckten, später von Homolka [2]) genauer studirten *o*-Azoxybenzoësäure erkennen. Zu bemerken ist nur noch, dass sie Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirt, eine Eigenschaft, die bisher bei dieser Säure nicht beobachtet zu sein scheint [3]).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_5$.

Procente: C 58.74, H 3.50, N 9.79.

Gef. » » 58.29, » 3.89, » 9.86.

Oxydation der n-Oxyindolcarbonsäure mit Chromsäure.

Die Oxydation wurde in der folgenden Weise ausgeführt: 5 g Säure werden in 50 ccm Eisessig in der Hitze aufgelöst und die abgekühlte Lösung mit einer concentrirten, kalten, wässrigen Lösung von 5.7 g Chromsäure (3 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Säure) unter Umschütteln versetzt. Es tritt sofort Erwärmung und Kohlensäureabspaltung ein. Man kocht noch einige Minuten, dampft die Essig-

[1]) Diese Berichte 7, 1611. [2]) Diese Berichte 17, 1903.

[3]) Die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, kommt wahrscheinlich allen Azoxyverbindungen zu, welche ja als Anhydride von Bishydroxylaminoverbindungen aufzufassen sind. Azoxybenzol selbst reducirt auch die Fehling'sche Lösung beim Erhitzen merklich, jedoch viel schwächer als seine Dicarbonsäure, was wohl nur eine Folge seiner Schwerlöslichkeit in der wässrigen Lösung ist.

säure fast vollständig ab, setzt Wasser zu und dampft nochmals fast bis zur Trockne, um die Essigsäure soviel als möglich zu entfernen. Der Rückstand giebt die Hauptmenge des Oxydationsproducts an heisses Wasser ab. Die erhaltene wässrige Lösung wird filtrirt und erschöpfend ausgeäthert. Der im Wasser nicht gelöste Rückstand giebt beim Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Ausäthern der filtrirten Lösung noch geringe Mengen desselben Products, während eine braunrothe unlösliche Chromverbindung zurückbleibt.

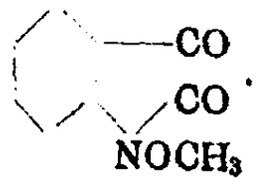
Nach dem Verdunsten der roth gefärbten ätherischen Lösung krystallisiren rothe Nädelchen, welche einige Male aus Wasser umkrystallisirt das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse des Isatins aufweisen und die Indopheninreaction in ausgezeichneter Weise zeigen. Die Stickstoffbestimmung bestätigte, dass die Verbindung Isatin war.

Analyse: Ber. Procente: N 9.52.
Gef. » » 9.52.

Da der Körper nicht ganz den für Isatin angegebenen Schmelzpunkt 200--201° zeigte, sondern auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren immer etwas unscharf bei 197—198° schmolz, so wurde er zur weiteren Identificirung durch Kochen der wässrigen Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin in sein Hydrazon übergeführt, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol seidenglänzende, lange, weiche Nadeln von dem von E. Fischer[1]) angegebenen Schmp. 210—211° bildete.

Oxydation der n-Methoxyindolcarbonsäure mit Chromsäure.

n-Methoxypseudoisatin,



Die Oxydation wird ganz in derselben Weise ausgeführt, wie bei der nicht methylirten Säure angegeben ist (auf 5 g Säure 5.3 g Chromsäure), doch ist es in diesem Falle nicht nöthig, heisses Wasser zur Auflösung des Oxydationsproducts anzuwenden, da dieses auch in viel kaltem Wasser leicht löslich ist. Der nach dem Verdampfen der Essigsäure erhaltene Rückstand wird mit Wasser gut durchgeknetet, das Wasser abfiltrirt und die Operation so lange wiederholt, bis das Wasser nichts mehr aufnimmt. Die grüne Lösung wird wiederum mit Aether extrahirt und der letztere verdunstet. Der Rückstand ist meist noch nicht krystallisirt, sondern bildet eine halbfeste, hellrothe Masse; dieselbe wird mit heissem Wasser wiederholt extrahirt, wobei schmierige Beimengungen zurückbleiben. Beim Erkalten der hellrothen Lösung fallen weitere Verunreinigungen aus. Die nun filtrirte Lösung wird wieder ausgeäthert und der nunmehr hinter-

[1]) Diese Berichte 17, 577.

bleibende, grösstentheils schon krystallisirte Aetherrückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt. Nöthigenfalls kann man dieser Krystallisation aus Wasser eine solche aus Ligroïn vorausgehen lassen. In der wässrigen Lösung bleiben noch beträchtliche Mengen der Substanz zurück und können daraus durch Aetherextraction gewonnen oder auf ihr Phenylhydrazon verarbeitet werden.

Das Methoxypseudoisatin bildet kleine, hell ziegelrothe Nädelchen, welche in ihrer Farbe sich nur wenig vom Isatin unterscheiden. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 110°, sie sublimirt in kleinen Mengen schon bei 100° in feinen, rothen Nädelchen, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Wasser (leichter als Isatin). Die Färbung, welche sie mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol, namentlich bei gelindem Erwärmen, giebt, ist von der Indopheninfärbung des Isatins nicht zu unterscheiden. Fehling'sche Lösung wird in der Hitze reducirt. In Alkalien löst sich das Methoxypseudoisatin wie seine Muttersubstanz auf, u. z. mit gelbrother Farbe, doch schlägt die Färbung beim Erhitzen oder Verdünnen mit Wasser nicht in Hellgelb um, wie das die Lösung des Isatins in Alkalien thut.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_3$ [1]).

Procente: C 61.02, H 3.96.

Gef. » » 60.98, » 4.11.

Phenylhydrazon, $C_9H_7NO_2 : N_2H . C_6H_5$. Eine wässrige Lösung des Methoxypseudoisatins giebt nach Zusatz von essigsaurem oder salzsaurem Phenylhydrazin beim Kochen zuerst eine Trübung, dann scheidet sich ein gelbes Oel ab, das beim Erkalten der Lösung erstarrt. Man löst es in möglichst wenig Alkohol und setzt der Lösung nöthigenfalls einige Tropfen Wasser zu, worauf beim Erkalten das Hydrazon in kleinen, glänzenden, gelben Kryställchen ausfällt, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren in derselben Weise bei 128—129° schmelzen. Das *n*-Methoxypseudoisatinphenylhydrazon ist in Alkohol bedeutend leichter löslich als das entsprechende Derivat des Isatins.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_2$.

Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.48.

Wird das *n*-Methoxypseudoisatin mit Natriumamalgam reducirt, so scheint es in Dioxindol überzugehen, denn wenn man die Lösung nach dem Neutralisiren und Durchleiten von Luft mit essigsaurem Phenylhydrazin kocht, so entsteht ein hochschmelzendes Hydrazon, welches wahrscheinlich Isatinphenylhydrazon ist. Da bei der Re-

[1]) Die Stickstoffbestimmung ging verloren und konnte wegen Mangel an Substanz nicht wiederholt werden.

duction Nebenproducte aufzutreten scheinen, so konnte bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge eine vollständige Reinigung des Hydrazons nicht erreicht werden; der Schmelzpunkt wurde bei 205° (statt 210—211°) gefunden. Das Methoxypseudoisatin scheint also hiernach sein Methoxyl bei der Reduction ebenso leicht abzuspalten wie die *n*-Methoxyindolcarbonsäure.

Indoxin, $C_{18}H_{12}N_2O_4$?

Wird eine verdünnte (1procentige) Lösung von 2 g Oxyindolcarbonsäure erwärmt, darauf mit 50 ccm 3procentigen Wasserstoffsuperoxyds versetzt und langsam weiter erhitzt, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine blaue, stark kupferglänzende, aus kleinen, dünnen Nädelchen bestehende Masse ab. Der Farbstoff wird abgesaugt, mehrere getrennt dargestellte Portionen vereinigt und durch Lösen in wenig Chloroform und Zusatz von Ligroïn zu der tiefblauen Lösung umkrystallisirt.

Die zweite Darstellungsmethode für den Farbstoff ist die folgende: 5.2 g des oben beschriebenen *n*-Acetoxyindolcarbonsäure-Essigsäureanhydrids werden fein gepulvert in einem Kölbchen mit 7.2 g 33procentiger Natronlauge übergossen und die Mischung durchgeschüttelt. Nach wenigen Secunden tritt eine sehr heftige Reaction ein, die Mischung erhitzt sich bis zum Sieden, wird tiefblau und reagirt neutral. Der blaue Farbstoff scheidet sich dabei aus. Man saugt denselben ab, wäscht mit wenig Wasser aus, löst in viel kaltem Ammoniak und fällt mit Salzsäure im Ueberschuss. Zur weiteren Reinigung wird der Farbstoff wiederum aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt. Das ursprüngliche Filtrat entwickelt beim Ansäuern Kohlensäure und lässt eine schmutzig gefärbte Masse ausfallen; bei der Destillation werden reichliche Mengen von Essigsäure erhalten.

Die Ausbeuten sind bei beiden beschriebenen Darstellungsmethoden sehr geringe.

Das Indoxin krystallisirt in blauen, mikroskopisch kleinen, sternförmig gruppirten, feinen Nädelchen mit intensivem, kupferfarbigem Oberflächenschimmer, der namentlich beim Reiben stark hervortritt, und ist in seinem Aussehen dem Indigblau zum Verwechseln ähnlich. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Eisessig und Ligroïn. In Wasser ist es in der Hitze ziemlich löslich, diesen Lösungen wird durch Zusatz kleiner Mengen Salzsäure der Farbstoff vollständig entzogen.

In Aetzalkalilösungen löst sich die Verbindung mit smaragdgrüner Farbe leicht auf, beim starken Verdünnen mit Wasser geht die Färbung allmählich in Blau über, offenbar in Folge einer Dissociation der grüngefärbten Salze unter Regenerirung des freien, seine Lösungen blaufärbenden Farbstoffes. Kohlensaure Alkalien

lösen das Idoxin nicht leichter als reines Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 223°.

Von den folgenden Analysenzahlen beziehen sich die ersten auf den mittels Wasserstoffsuperoxyd dargestellten, die zweiten auf den aus dem Essigsäurederivat gewonnenen Farbstoff.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_4$.

Procente: C 67.50, H 3.75, N 8.75.

Gef. » » 67.41, 67.20, » 3.75, 3.65, » 8.71, 9.08.

Der Farbstoff besitzt, wie aus seiner Löslichkeit in Aetzkalien und seiner Unlöslichkeit in Carbonaten hervorgeht, phenolartige Hydroxylgruppen, weshalb ich für denselben den Namen Indoxin vorgeschlagen habe, der sowohl seiner nahen Verwandtschaft mit dem Indigo als auch seiner Phenolnatur Rechnung trägt.

Ich will es nicht unterlassen, hervorzuheben, dass die aus den analytischen Werthen berechnete Formel eigenthümlicher Weise auf ein Reductionsproduct und nicht, wie man aus der Darstellungsweise hätte erwarten sollen, auf ein Oxydationsproduct der Oxyindolcarbonsäure hinweist, wie aus der folgenden Gleichung hervorgeht:

$$2\,C_9H_7NO_3 + H_2 = C_{18}H_{12}N_2O_4 + 2\,H_2O.$$

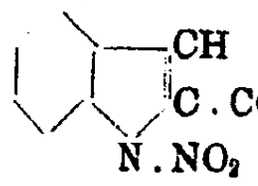
Es erscheint somit fraglich, ob die empirisch gefundene Formel den thatsächlich richtigen Ausdruck für die Zusammensetzung des Farbstoffes darstellt.

Für die allenfalls noch in Betracht kommende Formel $C_9H_5NO_2$ ($= C_9H_7NO_3 - H_2O$) würden sich die folgenden Werthe berechnen:

Procente: C 67.92, H 3.14, N 8.81.

Das Indoxin färbt die Faser ohne Beizen mit indigblauähnlicher Nuance, doch scheint der Farbstoff nicht seifenecht zu sein.

Einwirkung von salpetriger Säure auf n-Oxyindol-α-carbonsäure.

n-Nitroindol-α-carbonsäure, 

Je 5 g Oxyindolcarbonsäure werden in 100 ccm verdünnter Natronlauge gelöst, mit 2 g in Wasser gelöstem Natriumnitrit versetzt und die Mischung mit Salzsäure angesäuert. Es treten zunächst tief violette Färbungen auf, unter starkem Aufschäumen entweichen salpetrige Dämpfe und es entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher sich in Alkali auflöst. Das Reactionsproduct wird mit Calciumcarbonat und Wasser gekocht, die erkaltete Lösung filtrirt und angesäuert und der erhaltene Niederschlag mit Methylalkohol ausgekocht. Man erhält so eine citronengelbe, mikrokrystallinische Masse, welche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich ist. In Alkalien und deren Carbonaten löst sie sich leicht

mit tief gelbrother Farbe. Sie schmilzt unter heftigem Aufschäumen und Zersetzung bei 189°, doch ist der Schmelzpunkt etwas abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Fehling'sche Lösung wird von der Säure beim Kochen reducirt.

Bequemer und in besserer Ausbeute als auf die beschriebene Weise erhält man die Säure aus dem *n*-Oxyindolcarbonsäuremethylester nach der weiter unten beschriebenen Methode. Von den folgenden Analysenzahlen beziehen sich die ersten auf die aus der freien Säure, die letzteren auf die aus dem Methylester gewonnene Substanz.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2O_4$.

Procente: C 52.43, H 2.91, N 13.59.

Gef. » » 52.01, 52.98, » 3.24, 3.23, » 13.47, 13.58.

Die Säure besitzt die Formel eines normalen Nitrosoderivats der *n*-Oxindolcarbonsäure, ihre Bildung lässt sich daher durch die folgende Gleichung wiedergeben:

$$C_9H_7NO_3 + HNO_2 = C_9H_6NO_3 . NO + H_2O.$$

Dass jedoch in ihr kein Nitrosamin vorliegt, geht daraus hervor, dass die neue Säure nicht die Liebermann'sche Reaction giebt. Sie löst sich in conc. Schwefelsäure mit rothgelber Farbe auf, eine Abspaltung von Salpetersäure oder salpetriger Säure konnte dabei nicht beobachtet werden und beim Eingiessen der Lösung in Wasser fällt die Säure unverändert wieder aus. Durch Kochen mit starker Natronlauge wird sie nicht verändert. Ein Versuch, die Verbindung durch Behandeln mit Natronlauge und Benzoylchlorid in ihr Benzoylderivat überzuführen, lieferte nur unveränderte Säure zurück. Die Hydroxylgruppe der *n*-Oxyindolcarbonsäure ist also in der mit salpetriger Säure daraus entstehenden Verbindung nicht mehr vorhanden.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxyindolcarbonsäuremethylester.

Auch bei der Nitrosirung des Methylesters treten unter gewöhnlichen Bedingungen tiefviolette Färbungen auf und die Reactionsproducte sind gleichfalls tief gefärbt. Ein Versuch, nach der von Tiemann[1]) beim Campheroxim beschriebenen Methode in ätherischer Lösung zu arbeiten, verlief insofern erfolglos, als die erhaltene ätherische Lösung, welche anfangs gelb gefärbt war, beim Verdunsten violette Färbung annahm und dann eine gelbgefärbte Substanz abschied, welche, schon bevor aller Aether entfernt war, unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzt wurde. Es scheint somit hier ein Salpetrigsäureester von ausserordentlicher Zersetzlichkeit vorzuliegen.

Besser ist das folgende Verfahren, bei dem die tiefen Färbungen vollständig vermieden werden: Je 4 g *n*-Oxyindol-α-carbonsäureester werden in 80 ccm absoluten Alkohols gelöst, der Lösung 3 g Eisessig

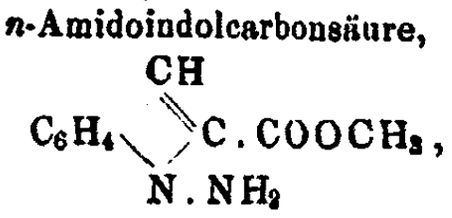
[1]) Diese Berichte 28, 1079.

und darauf eine Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zugesetzt. Die Lösung färbt sich bald mehr und mehr gelb und nach Verlauf von 1—2 Stunden beginnen sich kleine, harte, gelbe Kryställchen auszuscheiden. Nach etwa 3 Stunden tritt keine Vermehrung dieser Krystalle mehr ein. Man saugt dieselben ab und fällt aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz den Rest des Reactionsproducts aus, wobei jedoch rasches Arbeiten erforderlich ist, denn beim Wasserzusatz bemerkt man stets Entwicklung von salpetriger Säure, wahrscheinlich wiederum durch Zersetzung von noch vorhandenen geringen Mengen des primär gebildeten Salpetrigsäureesters entstanden, und dadurch werden leicht Roth- bis Violetfärbungen hervorgerufen. Das gesammte Reactionsproduct hat etwa das gleiche Gewicht wie die angewandte Substanz, die Ausbeute ist also eine sehr gute.

Die durch Wasser in kleinen Nädelchen gefällte Substanz enthält noch beträchtliche Mengen der schwerlöslichen, aus der alkoholischen Lösung direct auskrystallisirten Verbindung. Zur Abscheidung der letzteren wird sie mit kaltem Aether behandelt, bis derselbe keine in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Substanz mehr aufnimmt. Der in Aether nicht gelöste Rückstand muss in conc. Schwefelsäure mit rein gelbrother Farbe löslich sein. Er wird der zuerst auskrystallisirten Substanz hinzugefügt.

Die aus der alkoholischen Lösung spontan auskrystallisirte Verbindung ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, aus viel Eisessig krystallisirt sie in kleinen Nädelchen vom Schmp. 224—225°. Aus den erhaltenen Analysenzahlen liess sich keine rationelle Formel berechnen, weshalb die Substanz in kalter verdünnter Natronlauge gelöst und aus der gelbrothen Lösung durch Salzsäure wieder gefällt wurde. Man erhält so einen voluminösen gelben Niederschlag, welcher sich mit der oben beschriebenen *n*-Nitroindolcarbonsäure identisch erwies. Die analytischen Daten sind bei der Beschreibung dieser Säure bereits angegeben.

Die ursprünglich erhaltenen Krystalle vom Schmp. 224—225° wurden durch Kochen mit Schwefelammonium in eine schön krystallisirende Base vom Schmp. 136° übergeführt, welche noch beide Stickstoffatome des ursprünglichen Products enthält und vielleicht den Methylester der *n*-Amidoindolcarbonsäure,



darstellt.

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

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.60.

Diese Reaction deutet darauf hin, dass in der *n*-Nitroindolcarbonsäure beide Stickstoffatome direct mit einander verbunden sind.

Die ätherische Lösung, welche bei der Reinigung des schwerlöslichen Körpers erhalten wurde, liefert beim Verdunsten des Lösungsmittels eine schwach gelbliche, in Alkalien mit tiefgelber Farbe lösliche, in Nadeln krystallisirte Verbindung, welche nach mehrmaligem Lösen in heissem Aceton und Ausspritzen mit Wasser schöne, kaum gefärbte, glänzende Nadeln bildet, deren Analyse die folgenden Werthe ergab:

Gef. Procente: C 64.24, 64.14, 63.53, H 4.61, 4.36, 4.45, N 7.45, 7.29.

Diese Zahlen zeigen, dass die Verbindung trotz der vielfachen Reinigungsoperationen, welche mit ihr vorgenommen waren, noch nicht ganz einheitlich gewesen sein kann. Die zuletzt aufgeführten Daten beziehen sich auf ein Specimen, welches durch Lösen in Alkali, Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, Ausäthern derselben und vielfaches Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Aceton und Eisessig gereinigt worden war. Diese Zahlen stehen den für den *n*-Oxyindolcarbonsäuremethylester brechneten ziemlich nahe.

Ber. für $C_{10}H_9NO_3$. Proc: C 62.83, H 4.71, N 7.33.

Es scheint mir daher hier eine damit isomere Verbindung vorzuliegen, welche in Folge ihrer grossen Zersetzlichkeit und leichten Oxydirbarkeit nicht ganz rein erhalten werden konnte.

Im Schmelzröhrchen erhitzt zeigt die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Substanz ein eigenthümliches Verhalten; sie färbt sich zunächst roth, wird dann wieder entfärbt und ist bei 285° noch nicht geschmolzen.

Durch Kochen der alkalischen Lösung entsteht eine sehr zersetzliche gelbe Säure, die nicht näher untersucht wurde.

Aus der acetonhaltigen Mutterlauge des letztgenannten Esters fällt auf weiteren Zusatz von Wasser eine ölige, beim Reiben allmählich erstarrende Masse aus. Dieselbe wird in der Kälte in Natronlauge gelöst; wobei eine gelbe Lösung entsteht, welche bald grünlich wird und beim Ansäuren eine hellblau gefärbte Masse ausfallen lässt, welche wahrscheinlich etwas regenerirte *n*-Oxyindolcarbonsäure enthält. Ein Theil der Substanz ist in Natronlauge unlöslich; derselbe wird durch Verreiben mit wenig kaltem Alkohol von Beimengungen befreit und darauf durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol gereinigt.

Er bildet farblose, kleine Kryställchen, welche mit wässriger Natronlauge zum Theil zu der Indolcarbonsäure vom Schmp. 203° verseift werden, während ein anderer Theil dabei unverändert bleibt. Derselbe schmilzt bei 97° und liefert beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge eine hochschmelzende Säure.

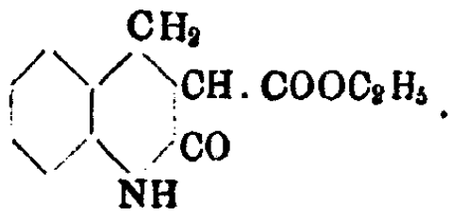
Bei der Ausführung des ersten Theiles dieser Arbeit hatte ich mich der Unterstützung meines Privatassistenten, Hrn. A. Junghahn, zu erfreuen, an dessen Stelle später Hr. Norman trat. Beiden genannten HHrn. spreche ich für ihre eifrige und sachkundige Beihülfe besten Dank aus.

---

112. Arnold Reissert: Umwandlungen des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters II. — Reduction, Bildung von Chinolinderivaten.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Hydrocarbostyril-β-carbonsäureäthylester,



Die Reduction des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters lässt sich bequem in folgender Weise ausführen:

Je 6 g Ester, welcher in der oben angegebenen Weise möglichst von Diester befreit ist, werden in 100 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und darauf unter kräftiger Kühlung Zinkstaub so lange in die Lösung eingetragen, bis eine energische Wasserstoffentwicklung bemerkbar wird. Die Flüssigkeit wird filtrirt, im Wasserbade eingeengt, mit Wasser und darauf mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und ausgeäthert. Der halbfeste Aetherrückstand wird entweder durch Aufstreichen auf Thon oder durch directes Umkrystallisiren aus viel Wasser, wobei ein braunes Oel ungelöst bleibt, von den Beimengungen befreit. Die Ausbeute an so gereinigtem Product betrug aus 12 g Nitrobenzylmalonsäureester 5.3 g fast reiner Krystalle, d. h. 60 pCt. der Theorie oder nach Abzug des in dem angewandten Monoester noch enthaltenen Diesters circa 70 pCt. auf reines Ausgangsmaterial berechnet.

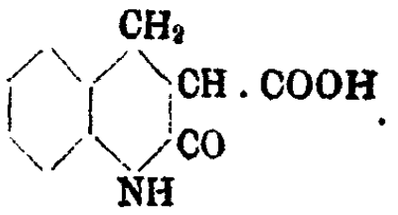
Zur vollständigen Reinigung wird das entstandene Reductionsproduct in Benzol gelöst und der Lösung Ligroïn bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Beim Stehen bilden sich alsdann in der Lösung kleine, weiche, verfilzte Nädelchen, welche nach vorherigem Sintern bei 137—138° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Chloroform, Benzol, Aether, warmem Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Ligroïn und in Wasser. In concentrirten Mineralsäuren ist die Substanz schon bei gelindem Erwärmen löslich.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{13}NO_3$.

Procente: C 65.75, H 5.94, N 6.39.

Gef. » » 65.30, » 5.97, » 6.46.

Hydrocarbostyril-β-carbonsäure,



Der Hydrocarbostyrilcarbonsäureester wird durch wässrige Natronlauge schon bei kurzem Erwärmen verseift. Aus der nicht zu verdünnten Lösung krystallisirt beim Ansäuern die Säure in glänzenden Kryställchen aus. Dieselben werden durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in das Kalksalz der Säure übergeführt. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure entstehen allmählich kleine, glänzende, rein weisse Krystalle, welche unter dem Mikroskop die Gestalt kurzer, dicker Prismen zeigen. Sie schmelzen bei 146° unter Kohlensäureentwicklung. Die geschmolzen gewesene und wieder erstarrte Masse schmilzt bei nochmaligem Erhitzen bei 161°; sie ist in Hydrocarbostyril übergegangen. Wegen dieser leicht eintretenden Umwandlung variirt der Schmelzpunkt der Säure etwas mit der Schnelligkeit des Erhitzens.

Die Hydrocarbostyril-β-carbonsäure löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und Wasser in der Hitze, sehr schwer in Aether, Benzol und Chloroform, nicht in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_3$.

Procente: C 62.83, H 4.71, N 7.33.

Gef. » » 62.40, » 4.96, » 7.30.

Die Ammoniaksalzlösung der Säure giebt mit der Lösung von:

Calciumchlorid nach einigem Stehen eine krystallinische weisse Fällung, die in heissem Wasser leicht löslich ist;

Baryumchlorid keinen Niederschlag;

Magnesiumsulfat in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erhitzen eine krystallinische Fällung;

Ferrosulfat eine Trübung, beim Kochen einen dunkelgelben, krystallinischen Niederschlag;

Ferrichlorid eine gelbrothe Fällung, die sich beim Erhitzen auflöst, beim Erkalten wieder ausfällt;

Kupfersulfat ein auch in der Hitze schwer lösliches, schwach blaugrün gefärbtes, mikrokrystallinisches Salz;

Silbernitrat einen feinkrystallinischen, weissen Niederschlag, der sich in heissem Wasser unter Gelbfärbung auflöst und beim Erkalten wieder auskrystallisirt;

Bleinitrat und Quecksilberchlorid schwerlösliche, weisse Fällungen.

Ausser durch Verseifung ihres Esters wurde die Hydrocarbostyril-β-carbonsäure auch durch Reduction der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen *o*-Nitrobenzylmalonsäure gewonnen. Während Schwefelammonium diese Säure nur in die *n*-Oxyindolcarbonsäure überführt, wird sie in saurer Lösung leicht zu einem Gemenge von Hydrocarbostyrilcarbonsäure und Hydrocarbostyril reducirt.

Zur Ueberführung in Hydrocarbostyril wird die Hydrocarbostyrilcarbonsäure im Reagenzglas vorsichtig zum Schmelzen gebracht und dann noch so lange erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist. Die gelbe Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol gewinnt man das Hydrocarbostyril vollkommen rein in grossen, derben, glänzenden, fast farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 163°.

Analyse: Ber. für C_9H_9NO.

Procente: N 9.52.

Gef. » » 9.53.

Auch bei dieser Arbeit hat mich Hr. Dr. Junghahn in wirksamer Weise unterstützt.

113. Wilhelm Traube: Ueber einen neuen Weg zur Gewinnung aliphatischer Diazoverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. März.)

Vor einiger Zeit habe ich eine neue Reihe von Säuren beschrieben, welche ich aus den Stickoxydadditionsproducten des Acetessigesters und seiner Homologen durch Spaltung mit Alkalien erhalten und als Isonitraminsäuren bezeichnet habe[1]).

Diese Verbindungen haben sich mannichfacher Umwandlungen fähig erwiesen. Schon früher habe ich gezeigt[2]), dass sie bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren unter Abspaltung von salpetriger Säure in primäre Substitutionsproducte des Hydroxylamins, in die Amidoxylsäuren übergehen.

Aus der Isonitraminessigsäure wurde so die Amidoxylessigsäure erhalten:

$$HO_2N_2 . CH_2COOH + H_2O = HNO_2 + HO\,NH . CH_2COOH,$$

welche neuerdings auf anderem Wege auch von Hantzsch und Wild dargestellt worden ist[3]).

[1]) Diese Berichte 28, 1785. [2]) Diese Berichte 28, 2297.
[3]) Ann. d. Chem. 289, 309.

Bei der Einwirkung saurer Reductionsmittel auf die Isonitraminsäuren wurde die Entstehung von Aminosäuren beobachtet, indem die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak aus dem Molekül abgespalten wird.

Neuerdings habe ich die Einwirkung alkalischer Reductionsmittel, insbesondere des Natriumamalgams, auf die Säuren untersucht und dabei zwei neue Umwandlungsproducte derselben aufgefunden.

Das Natriumamalgam wirkt in zweifacher Weise auf die Isonitraminsäuren ein. Einerseits entzieht es der stickstoffhaltigen Gruppe ein Atom Sauerstoff, indem gleichzeitig Abspaltung eines Moleküls Wasser erfolgt und Diazosäuren entstehen:

$$HO_2N_2CH_2COOH = O + H_2O + N_2CHCOOH,$$

anderseits geht die Reduction weiter und es entstehen die in der nachstehenden Abhandlung beschriebenen primären Hydrazinderivate, die Hydrazinosäuren.

Zur Ausführung der Reduction versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung der Natriumsalze[1]) der Isonitraminsäuren mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam und überlässt das Ganze, ohne die Flüssigkeit weiter in Bewegung zu setzen, bei einer Temperatur von 0^0 sich selbst.

Bei Anwendung des Natriumsalzes der Isonitraminessigsäure entsteht nach Verlauf einiger Stunden eine intensiv gelbe Lösung, welche auf Zusatz von Säuren unter Stickstoffentwicklung lebhaft aufbraust.

Dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man gelbe Krystallkrusten eines Natriumsalzes; der grösste Theil des entstandenen neuen Productes zersetzt sich jedoch bei Wasserbadtemperatur und zwar ebenfalls unter Entwicklung von Stickstoff.

Man nimmt deshalb das Eindampfen der Flüssigkeit zweckmässig im Vacuum aus einem Bade bei ungefähr $30-40^0$ vor. Es scheiden sich, sobald die Flüssigkeit concentrirter wird, gelbe Krystalle aus, die man nach einer der folgenden Methoden reinigen kann.

Man löst sie entweder in möglichst kohlensäurefreier Natronlauge auf und dampft die Lösung wieder im Vacuum bis zur Krystallisation ein, oder man löst den Körper in wenig Wasser und fügt Alkohol hinzu, der beigemengte anorganische Salze ausfällt. Das gelbe Salz, welches in Alkohol ziemlich löslich ist, scheidet sich zunächst nicht aus, sondern erst nach weiterem Zusatz von absolutem Alkohol und Aether.

[1]) Statt der Natriumsalze kann man auch die besonders leicht darstellbaren Bleisalze anwenden, muss jedoch dann mehr Amalgam zufügen, da ein Theil des Natriums zur Ausscheidung des Bleies aus den Salzen dient.

Die Analyse führte zu den auf das Natriumsalz der Diazoessigsäure stimmenden Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_2N_2O_2HNa$.

	Procente:	C 22.22,	H 0.92,	Na 21.29,	N 25.92.
Gef.	»	» 22.09,	» 1.23,	» 21.52,	» 25.24, 25.22.
»	»	» 22.01,	» 1.24,		» 25.37.

Salze der Diazoessigsäure sind bisher aus dem Diazoessigester nicht in reinem Zustande gewonnen worden.

Curtius, der Entdecker der aliphatischen Diazoverbindungen, hat aus dem Diazoessigester durch Verseifen mit der ungefähr hinreichenden Menge Kali- oder Barythydrat die Lösungen der entsprechenden Salze erhalten[1]), diese selbst jedoch nicht in reinem Zustand daraus isolirt.

Man kann indessen die krystallisirten diazoessigsauren Salze aus dem Diazoessigester leicht erhalten, z. B. das Natriumsalz, wenn man den Ester durch verdünnte überschüssige Natronlauge bei gelinder Wärme verseift und die entstandene tiefgelbe Lösung im Vacuum eindampft. Man erhält ein gelbes Salz, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem aus der Isonitraminessigsäure entstehenden übereinstimmt.

Die Ausbeute an Diazosalz bei der Reduction der Isonitraminsäure ist eine ziemlich hohe. Die erste Krystallisation der bei der Reduction erhaltenen Flüssigkeit liefert ungefähr 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Durch stärkeres Eindampfen lassen sich noch weitere Mengen gewinnen, so dass auch auf diesem neuen Wege die Diazoessigsäure leicht und in grösserer Menge sich darstellen lässt.

Das diazoessigsaure Natrium löst sich äusserst leicht — mit alkalischer Reaction — in Wasser auf und ist auch wie schon erwähnt, in verdünntem Alkohol ziemlich löslich.

Aus alkalischem Wasser krystallisirt das Salz rein gelb; aus der wässrigen Lösung durch Alkohol-Aether ausgeschieden, wird es in feinen Nädelchen erhalten, die einen Stich ins Grüne zeigen. Es detonirt beim Erhitzen; durch Schlag kann es nicht zur Explosion gebracht werden.

In Lösungen, welche überschüssiges Alkali enthalten, ist das Salz ziemlich lange beständig, und auch in krystallisirtem Zustande zersetzt es sich während langer Zeit nicht.

Es wird, wie schon Curtius bei den Lösungen der diazoessigsauren Salze beobachtete, von Säuren, selbst Kohlensäure, momentan unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Es reducirt, wie auch der Diazoessigester, die Fehling'sche Lösung.

---

[1]) Diese Berichte 18, 1283.

Kalk- und Barytsalze erzeugen in seiner Auflösung keinen Niederschlag. Setzt man Lösungen von Schwermetallen zu, z. B. Bleiacetatlösung, so tritt sofort Entwicklung von Stickstoff ein. Die Diazoessigsäure scheint also, ebenso wenig wie im freien Zustande, in Verbindung mit Schwermetallen bestehen zu können.

Reducirt man die Homologen der Isonitramiuessigsäure in gleicher Weise wie diese mit Natriumamalgam, so erhält man ebenfalls Lösungen, die auf Zusatz von Säuren Stickstoff entwickeln, und welche daher offenbar die entsprechenden Diazosäuren enthalten.

Es ist mir indessen bisher noch nicht gelungen, die Salze dieser Säuren in reinem Zustande zu gewinnen. Ich habe sie nur gemengt mit anderen Salzen erhalten. Sie scheinen zersetzlicher zu sein wie das diazoessigsaure Natrium, was mit der Beobachtung von Curtius übereinstimmt, der die Homologen des Diazoessigesters ebenfalls viel unbeständiger fand, als diesen selbst.

Der hier beschriebene Uebergang der Isonitraminsäuren in Diazosäuren unter dem Einflusse des Natriumamalgams scheint einen neuen Weg zur Darstellung von Diazoverbindungen zu eröffnen.

Ich habe bereits eine Untersuchung darüber begonnen, ob sich andere Isonitramine ebenfalls zu Diazoverbindungen reduciren lassen.

Insbesondere habe ich auch die Diisonitramine vom Typus des Methylendiisonitramins, $H_2C(N_2O_2H)_2$, welche ich aus den Ketonen und Verbindungen wie Benzylcyanid durch Einwirkung von Stickoxyd gewonnen habe, in den Kreis dieser Untersuchung gezogen.

114. Wilhelm Traube und G. G. Longinescu: Ueber Hydrazinosäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. März.)

Wie in der voranstehenden Mittheilung von W. Traube angeführt wurde, entstehen bei der Reduction der Isonitraminsäuren durch Natriumamalgam neben den Diazosäuren, welche das Hauptproduct der Reaction sind, auch Hydrazinosäuren.

Bis vor Kurzem waren Hydrazinosäuren der aliphatischen Reihe nicht bekannt; erst in neuester Zeit ist die Hydrazinoisobuttersäure von Thiele und Heuser erhalten und beschrieben worden[1]). Unsere Untersuchungen über die Hydrazinosäuren sind zwar noch nicht abgeschlossen; im Hinblick auf die Publication von Thiele und Heuser theilen wir jedoch die bisher erhaltenen Resultate schon jetzt kurz mit.

[1]) Ann. d. Chem. 296, 1.

Zur Isolirung der Hydrazinosäuren aus den bei der Reduction der Isonitramine entstehenden Lösungen bedient man sich zweckmässig ihrer Condensationsproducte mit Benzaldehyd; diese scheiden sich bei den höheren Hydrazinosäuren aus der Lösung krystallinisch ab, während sie bei den Säuren der niedrigeren Reihen gelöst bleiben und der Lösung mit Aether entzogen werden müssen.

Aus diesen Benzaldehydverbindungen lassen sich die Hydrazinosäuren durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, zum Theil auch schon beim Behandeln mit heissem Wasser, wieder abspalten. Es wurden bisher dargestellt die Hydrazino-Propionsäure, - Buttersäure, -Valeriansäure und -Benzylessigsäure.

Der einfachste Vertreter der Körperklasse, die Hydrazinoessigsäure, entsteht zwar zweifellos bei der Reduction der Isonitraminessigsäure, liess sich aber bisher nicht aus der Lösung isoliren.

Die Hydrazinosäuren sind löslich in Wasser — mit schwach saurer Reaction — fast unlöslich in Alkohol und Aether. Sie besitzen als primäre Substitutionsproducte des Hydrazins sämmtlich kräftiges Reductionsvermögen.

Mit Säuren bilden sie gut krystallisirende Salze; mit Basen scheinen sie sich nicht verbinden zu können. So krystallisirte aus einer mit Barythydrat versetzten Lösung der Hydrazinobenzylessigsäure beim Eindampfen nicht das Baryumsalz, sondern die freie Säure aus der alkalischen Lösung heraus.

Wie mit Benzaldehyd verbinden sich die Säuren leicht auch mit anderen Aldehyden und mit Ketonen unter Wasseraustritt.

Die Condensationsproducte mit Benzaldehyd können bei einigen Säuren, wie es scheint, in zwei-raumisomeren-Modificationen erhalten werden; doch sind die Versuche hierüber noch nicht beendet.

Bei der Einwirkung von Acetessigester auf die Säuren entstehen zunächst ebenfalls einfache Condensationsproducte, die indessen unter weiterer Abspaltung von Alkohol leicht in Pyrazolonderivate übergehen.

Hydrazinopropionsäure (Amidoalanin), $H_2N . NH\,CH\,(CH_3)\,COOH$,

Zur Darstellung der Hydrazinopropionsäure reducirt man die Salze der Isonitraminpropionsäure[1]) mit Natriumamalgam bei einer 0^0 nicht übersteigenden Temperatur. Man verwendet zweckmässig entweder das Natriumsalz oder das leichter darstellbare Bleisalz. Dieses letztere, welches in Wasser unlöslich ist, wird mit Wasser übergossen und dann zu diesem Gemisch das Natriumamalgam zugefügt. Ehe die eigentliche Reduction beginnt, tritt eine Umsetzung in der Weise ein, dass Bleiamalgam sich bildet und das Natriumsalz der Säure.

[1]) Diese Berichte 28, 1793.

Es ist indessen zur Gewinnung der Hydrazinopropionsäure nicht unbedingt nöthig, von reinen Salzen der Isonitraminpropionsäure auszugehen. Man kann vielmehr hier, und in ähnlicher Weise auch bei den Homologen, einfach in folgender Weise verfahren.

Man sättigt in der früher angegebenen Weise[1]) eine alkoholische Lösung des Natrium-Methylacetessigesters mit Stickoxyd, wobei das in Alkohol lösliche Natriumsalz des Isonitramin-Methylacetessigesters $CH_3 CO . C(CH_3) . N_2O_2Na . COOC_2H_5$ entsteht.

Diese alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt, welches die zur Spaltung jenes Körpers in Isonitraminpropionsäure, Essigsäure und Alkohol nöthige Menge Natronhydrat aufgelöst enthält, und gekocht, bis der Alkohol verjagt ist.

Die Lösung enthält nun ausser dem Natriumsalz der Isonitraminsäure nur Natriumacetat und kann direct zur Reduction verwendet werden.

Es ist für diese gleichgiltig, ob man die Flüssigkeit umschüttelt oder ruhig sich selbst überlässt; auch beeinflusst es nicht die Ausbeute, ob man 2procentiges oder höher-, bis 8procentiges Natriumamalgam verwendet. Man erhält immer, wie auch bei den homologen Säuren, ungefähr 5 pCt. der theoretisch möglichen Menge an Hydrazinosäure.

Nach beendigter Reduction wird die Lösung von dem Quecksilber resp. Bleiamalgam abgegossen und mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Die in der Flüssigkeit stets vorhandene, ebenfalls durch den Reductionsprocess gebildete Diazopropionsäure, wird hierbei unter lebhafter Stickstoffentwicklung zerstört.

Die schwach saure Flüssigkeit wird nun allmählich unter Umschütteln mit Benzaldehyd versetzt, bis ihre Eigenschaft, die Fehlingsche Lösung zu reduciren, verschwunden ist. Das entstandene Condensationsproduct der Hydrazinosäure mit Benzaldehyd scheidet sich gewöhnlich nicht ab. Man extrahirt daher zu seiner Gewinnung die Lösung wiederholt mit Aether und erhält nach dem Verdunsten desselben die gesuchte Verbindung als Oel, welches beim Reiben mit einem Glasstabe allmählich krystallinisch erstarrt.

Der Körper wird zur Reinigung aus Benzol umkrystallisirt und schmilzt dann bei 106°.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$.

	Procente:	C 62.50,	H 6.25,	N 14.58.
Gef.	»	» 62.35,	» 6.41,	» 14.24.

[1]) Diese Berichte 28, 1785.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht löslich; von Benzol wird sie in der Hitze reichlich aufgenommen, scheidet sich jedoch beim Erkalten fast vollständig in kleinen Nädelchen wieder aus, weshalb man sie zweckmässig, wie schon angeführt, aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt.

Die Verbindung löst sich leicht auch in Ammoniak und Alkalien. Neutralisirt man eine solche Lösung vorsichtig mit Mineralsäuren, so scheidet sie sich wieder aus, löst sich aber auf weiteren Zusatz von Säure abermals.

Die Benzalhydrazinopropionsäure wird sehr leicht schon durch heisses Wasser in ihre beiden Componenten, Benzaldehyd und Hydrazinopropionsäure, zerlegt.

Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man den Körper in wenig heissem Wasser suspendirt und einen lebhaften Dampfstrom durch die Flüssigkeit leitet, bis der Geruch nach Bittermandelöl verschwunden ist.

Dampft man dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt die freie Hydrazinosäure als krystallinische Masse. Sie wird zur Reinigung nochmals in wenig Wasser gelöst und diese Lösung in absoluten Alkohol eingetragen, wobei sich die Säure in schneeweissen, feinen Nädelchen vom Schmp. 180° ausscheidet.

Analyse: Ber. für $C_3H_8N_2O_2$.

Procente: C 34.61, H 7.69, N 26.92.

Gef. » » 34.29, » 7.77, » 27.16.

Die Hydrazinopropionsäure ist leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Aether und absolutem Alkohol. Ihre wässrige Lösung besitzt schwach saure Reaction; sie reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Löst man die Säure in der äquivalenten Menge Salzsäure und dampft ein, so erhält man das Chlorhydrat als farbloses Krystallpulver.

Analyse: Ber. für $C_3H_8N_2O_2.HCl$.

Procente: N 19.92.

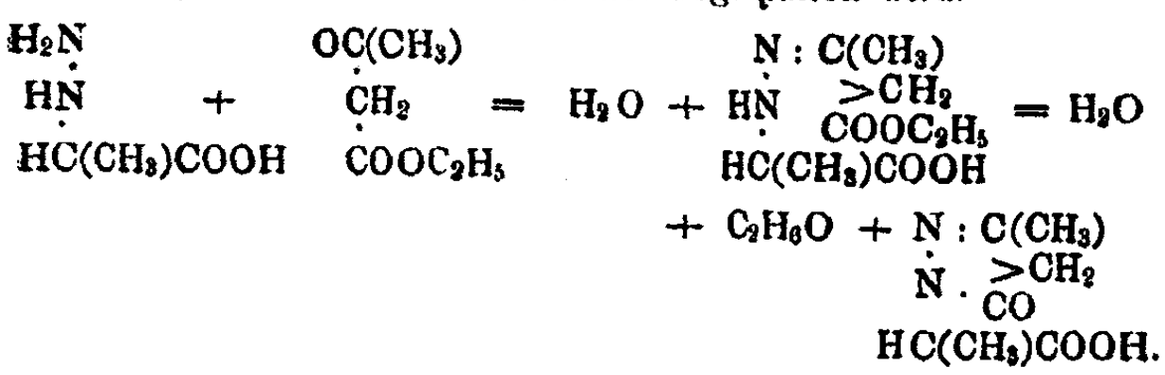
Gef. » » 20.05.

Der Schmelzpunkt des in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslichen Salzes liegt bei 155°.

Uebergiesst man die Hydraziniopropionsäure mit Acetessigester und erwärmt gelinde, so löst sie sich zunächst klar auf, nach kurzer Zeit erstarrt das Gemenge jedoch vollständig zu einem Krystallbrei.

Diese Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich und besitzen der Fehling'schen Lösung gegenüber kein Reductionsvermögen mehr. Sie sind wahrscheinlich ein aus der Säure und dem Acetessigester unter Austritt eines Moleküls Wasser entstandenes Condensationsproduct.

Dampft man die wässrige Lösung dieses Körpers ein, so erhält man ein in Wasser schwerer lösliches Pyrazolonderivat, die Methylpyrazolonpropionsäure, indem aus dem ersten Product unter Ringschliessung noch ein Molekül Alkohol abgespalten wird.



Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten, in Alkalien und Säuren leicht löslichen, bei 215° schmelzenden Körpers ergab.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_3N_2$.

Procente: N 16.47.
Gef. » » 16.53.

Hydrazinobuttersäure, $H_2N.NHCH(C_2H_5)COOH$.

Die Hydrazinobuttersäure kann in derselben Weise wie die vorige aus der Isonitraminbuttersäure durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnen werden. Beim Schütteln der hierbei entstehenden und dann schwach angesäuerten Lösungen mit Benzaldehyd scheidet sich die Benzalverbindung grösstentheils sofort krystallinisch ab; der Rest wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Aus Benzol umkrystallisirt schmilzt die Benzalverbindung bei 125°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 64.07, H 6.79.
Gef. » » 64.01, » 6.96.

Der Körper verhält sich in jeder Beziehung der Propionsäureverbindung analog.

Durch Spaltung mit heissem Wasser erhält man die Hydrazinobuttersäure in farblosen Krystallen, welche nach dem Umkrystallisiren bei 208° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_4H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 40.67, H 8.47, N 23.72.
Gef. » » 40.84, » 8.88, » 23.90.

Hydrazinovaleriansäure, $H_2N.NHCH(C_3H_7)COOH$.

Der Schmelzpunkt der Benzalhydrazinovaleriansäure liegt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 116°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$.

Procente: N 12.72.
Gef. » » 12.45.

Die Analyse der bei 215° schmelzenden Hydrazinovaleriansäure ergab.

Analyse: Ber. für $C_5H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 45.45, H 9.09, N 21.21

Gef. » » 45.23, » 8.98, » 21.18.

Hydrazinobenzylessigsäure, $H_2N.NHCH(C_7H_7)COOH$.

Die Benzaldehydverbindung der aus der Isonitraminbenzylessigsäure dargestellten Hydrazinobenzylessigsäure ist in verdünnten Mineralsäuren schwerer löslich als die vorher beschriebenen analogen Verbindungen. Sie scheidet sich deshalb sofort vollständig aus, wenn man die reducirte und dann angesäuerte Lösung der Isonitraminsäure mit Bittermandelöl versetzt.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 71.60, H 5.97, N 10.40.

Gef. » » 71.83, » 6.37, » 10.42, 10.11.

Diese Benzalverbindung lässt sich nicht mehr durch blosses Behandeln mit heissem Wasser in ihre Componenten zerlegen; zu ihrer Spaltung ist Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren nöthig.

Man kocht die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, bis sie vollständig in Lösung gegangen ist, entfernt durch einen Ueberschuss von Baryt die Schwefelsäure und fällt dann aus der Lösung das Baryum mit Ammoniumcarbonat aus. Das Filtrat vom Baryumcarbonat wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die Hydrazinobenzylessigsäure zurückbleibt. Man reinigt sie durch Lösen in Wasser und Eingiessen der Lösung in absoluten Alkohol, wobei die Säure in kleinen bei 196° schmelzenden Krystallen ausfällt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 60.00, H 6.66, N 15.55.

Gef. » » 59.62, » 6.78, » 15.52.

Sie gleicht in fast allen Beziehungen den oben beschriebenen Hydrazinosäuren. Sie ist, wie diese leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Ihre leicht darstellbare, in Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung mit Salicylaldehyd schmilzt bei 134°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 67.50, H 5.28, N 9.81.

Gef. » » 67.20, » 5.50, » 9.71.

115. Carl Hell und B. Portmann: Ueber die Einwirkung des Natriumäthylats auf Aethylisoeugenoldibromid.

(Eingegangen am 7. März.)

Wie schon in einer vorläufigen Mittheilung [1]) angedeutet wurde, ist der Reactionsverlauf des Natriumäthylats auf die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen keineswegs ein so einfacher, wie das aus unserer ersten Mittheilung [2]) hervorzugehen scheint, und wie dies auch von Wallach und Pond [3]) bei ihrer die gleiche Reaction betreffenden Untersuchungen angenommen worden ist, sondern ausser dem Aethyläther des α-Propenylalkohols $R\text{-}C(OC_2H_5):CH.CH_3$ durch dessen Verseifung mit Wasser oder verdünnten Säuren erst das Keton $R.CO.CH_2.CH_3$ entsteht, indem der α-Propenylalkohol $R.C(OH):CH.CH_3$ nicht existenzfähig zu sein scheint, ist es möglich, noch ein drittes bromhaltiges Zwischenproduct zu isoliren, und aus diesem, je nach der weiteren Behandlungsweise sehr verschiedenartige Producte zu erhalten.

Wir sind auf dieses Zwischenproduct aufmerksam geworden, als bei einer wiederholten Darstellung des Ketons ein verdünnteres Alkoholat angewendet und die Zeit des Kochens im Wasserbade nur auf etwa eine halbe Stunde ausgedehnt wurde. Beim Abdestilliren des Alkohols und Versetzen mit Wasser schied sich ein dem Propenyläther ähnliches Oel ab, nur war es entschieden dickflüssiger und bei der Destillation im Vacuum ging es auch um einige Grade höher über. Während der Propenyläther unter einem Druck von 16 mm bei 177.5° überdestillirte, siedete das neue Oel unter einem 2 mm geringeren Druck erst zwischen 180—182°, die Analyse zeigte dann auch einen beträchtlichen Bromgehalt (16.5 pCt. Br); ein Resultat, welches darauf hinwies, dass ein Gemisch zweier Körper voraussichtlich des Propenyläthers und eines weiteren bromhaltigen vorliegen musste, dessen Trennung durch fractionirte Destillation bei den naheliegenden Siedepunkten selbstverständlich nicht möglich war. Wird dieses bromhaltige Gemisch aufs Neue mit überschüssigem Natriumäthylat gekocht, so findet zwar eine neue Bromnatriumabspaltung statt, aber die Einwirkung geht jetzt viel langsamer und träger von statten, und auch nach mehrstündigem Kochen lässt sich in dem abgeschiedenen Oel noch ein kleiner Gehalt an Brom constatiren.

Diese Thatsachen führten uns darauf, der Frage näher zu treten, ob nicht das Natriumäthylat, für welches man ja schon aus dem entstehenden Endproduct eine doppelte Wirkungsweise, Abspaltung

[1]) Diese Berichte 28, 2835. [2]) Diese Berichte 28, 2088.
[3]) Diese Berichte 28, 2714.

des einen Brom als Bromwasserstoff, und Ersatz des andern durch die Aethoxylgruppe anzunehmen genöthigt war, unter bestimmten Bedingungen in einer Weise reagiren könne, dass die beiden Phasen getrennt von einander zur Wahrnehmung gebracht werden konnten.

Der einfachste Weg zur Erreichung dieses Zieles war jedenfalls der, zunächt auf 1 Mol. des Propenyldibromids nur 1 Mol. Natriumäthylat zur Einwirkung zu bringen. Zu diesem Zweck wurde 1.3 g Natrium in ziemlich viel Alkohol gelöst, und in die gleichfalls alkoholische Lösung von 20 g Isoeugenoläthylätherdibromid eingetragen. Sofort nach der Bromnatriumabscheidung wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Das hierbei zurückbleibende Oel erstarrte nicht, auch nicht nach wochenlangem Stehen und nachdem es in einer Vacuumröhre längere Zeit auf 100° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt wurde, und somit angenommen werden konnte, dass jede Spur von Aether oder Feuchtigkeit beseitigt war. Wurde dasselbe jedoch im Vacuum der Destillation unterworfen, so ging es zwischen 185—187° bei 15 mm Druck als farbloses, dickes, schweres Oel über, das nach ganz kurzer Zeit in der Vorlage zu schönen irisirenden Blättchen erstarrte. Die neue Verbindung erwies sich stark brombaltig, sie wurde der Reihe nach aus Alkohol, Aether, Eisessig und Petroläther umkrystallisirt. Aus den drei ersten Lösungsmitteln wird sie in feinen perlmutterglänzenden Blättchen, aus letzterem Lösungsmittel in grossen, messbaren, treppenförmig übereinandergelagerten Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 72°.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

Analyse: Gef. Procente: C 52.75, 52.80, H 6.70, 5.72, Br 29.5 u. 29.5,
Ber. » » 53.10, » 5.52, » 29.5,

wenn die Formel $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH:CBr.CH_3$ zu Grunde gelegt wird. Wir wählen die Formel $R.CH:CBr.CH_3$ und nicht die auch in Frage kommende $R.CBr:CH.CH_3$ aus den weiter unten zu erörternden Gründen.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf das Isoeugenolätherdibromid die Verbindung $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH:CBr.CH_3$ eine gebromte Propenylverbindung entstanden ist, und es gewänne darnach den Anschein, als ob die primäre Einwirkung des Natriumäthylats auf das Propenyldibromid in der Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff bestanden habe.

Dass diese Auffassung jedoch eine irrige ist, das haben uns eingehendere Versuche mit dem aus der Einwirkung des Aethylats auf das Dibromid entstehenden Product vor stattgefundener Destillation gezeigt.

Wird nämlich dieses ölige Zwischenproduct, nachdem man es durch Erwärmen im Vacuumrohr auf 100° von allen flüchtigen Beimengungen befreit, im Oelbad in einem kleinen Kölbchen über 200° erhitzt, so tritt gegen 225—230° eine Zersetzung ein, und in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet sich eine Flüssigkeit, die man sofort als reinen Alkohol erkennen kann.

Die gleiche Abspaltung von Alkohol erfolgt aber auch schon bei der Siedetemperatur von 185—187° unter 15 mm Druck, und so kommt es, dass in der Vorlage nicht mehr das unveränderte Product der Einwirkung des Aethylats auf das Dibromid, dessen Zusammensetzung nach allem diesem gleich

$$C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OC_2H_5).CHBr.CH_3$$

angenommen werden muss, sondern eine Verbindung, die 1 Molekül Aethylalkohol weniger enthält, sich verdichtet.

Auch die Analyse des durch Waschen und Trocknen möglichst rein dargestellten Zwischenproducts lässt sich für diese Auffassung geltend machen.

Gef. Procente: I. C 52.00, H 6.3, Br 25.3,
» » II. » 53.29, » 6.4, » 25.5,

die Formel $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OC_2H_5).CHBr.CH_3$ verlangt:

Procente: C 52.9, H 6.62, Br 25.2.

Dass in der That der aus dieser Verbindung bei der Destillation unter Alkohol-Abspaltung erhaltene krystallisirte Körper eine ungesättigte gebromte Propenylverbindung vorstellt, ergab sich auch daraus, dass dieselbe ohne Auftreten von Bromwasserstoff sich sehr energisch mit Brom verband.

Zwei Gramm der reinen Verbindung wurden in der 5fachen Menge Aether gelöst und die berechnete Menge Brom zugetröpfelt. Unter lebhaftem Zischen fand die Aufnahme statt. Hierauf wurde der Aether mittels der Wasserstrahlpumpe verflüchtigt, wobei sich kleine weisse, sehr harte Krystalle abschieden, welche durch Absaugen und Nachwaschen mit Aether ganz weiss erhalten werden konnten.

Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Aether und Petroläther, schwer in heissem. Beim Kochen mit Alkohol wird es verändert und kann dann nicht mehr krystallisirt erhalten werden. Es schmilzt bei 107°.

Analyse: Ber. für $C_8H_3(OCH_3)(OC_2H_2).CHBr.CBr_2.CH_3$.

Procente: Br 55.68.

Gef. » » 55.67 u. 55.50.

Wie zu erwarten war, hält diese gebromte Propenylverbindung ähnlich dem Bromäthylen, Brompropylen u. s. w. das Bromatom sehr fest gebunden. Wir haben vergeblich uns bemüht, durch Kochen mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung einen Austausch gegen den Essigsäurerest zu bewirken. Nur einer erneuten Einwirkung von

Natriumäthylat zeigte es sich zugänglich, und diese Reaction war für uns von um so grösserem Interesse, als dadurch ein Aufschluss über die Stellung des Bromatoms in der Propenylgruppe zu erlangen war.

Wenn 1 Molekül Natriumäthylat auf das Dibromid einer Propenylverbindung einwirkt, und dabei, wie nachgewiesen wurde, ein Bromatom gegen Aethoxyl ausgetauscht wird, so war noch die weitere Frage aufzuklären, welches von den beiden Bromatomen des Dibromids bei diesem Austausch betheiligt ist. Wird das in der β-Stellung zum aromatischen Kern befindliche Bromatom durch Aethoxyl ersetzt, so musste aus dem so gebildeten Aether

$$C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5) . CHBr . CH(OC_2H_5) . CH_3$$

durch Austreten von Alkohol das α-gebromte Propenyl

$$C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5) . CBr : CH . CH_3$$

entstehen, und es war zu erwarten, wenn jetzt bei neuer Einwirkung von Natriumäthylat das noch vorhandene Brom durch Aethoxyl ersetzt wird, der gleiche Propenyläther $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).C(OC_2H_5):CH . CH_3$ entstehe, der auch aus dem Dibromid bei der Behandlung mit überschüssigem Aethylat sich bildet und aus dem durch Verseifung das bekannte Keton $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5) . CO . CH_2 . CH_3$ hervorgeht.

Wird jedoch das in der α-Stellung befindliche Brom zuerst durch Aethoxyl ersetzt, so musste die aus dem gebildeten Aether $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OC_2H_5 . CHBr.CH_3$ durch Alkoholabspaltung hervorgehende gebromte Propenylverbindung $C_6H_3(OCH_3)(OC_3H_5)CH:CBr . CH_3$ das Brom in der β-Stellung enthalten, und bei der Einwirkung des Aethylats musste daraus, vorausgesetzt, dass keine Atomverschiebung eintrat, ein neuer Aether $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH:C(OC_2H_5) . CH_3$ bezw. durch Bromwasserstoffaustritt eine Allylenverbindung $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5) . C : C . CH_3$ zum Vorschein kommen.

Unsere Versuche haben in der That ergeben, dass die Reaction in letzterem Sinne verläuft. Wird die gebromte Propenylverbindung mit Natriumäthylat in der üblichen Weise behandelt, so scheidet sich wieder Bromnatrium ab und das nach dem Abdestilliren des Alkohols und Versetzen mit Wasser sich ausscheidende Oel erstarrt sofort nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen, der durch scharfes Absaugen und Auswaschen mit angesäuertem Wasser und successives Umkrystallisiren aus Alkohol und Petroläther in langgestreckten harten Krystallen, denen immer eine gelbliche Farbe anhaftet, erhalten werden kann. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle verschwindet die letztere, und man erhält dann den Körper in rein weissen, durchsichtigen, derben Krystallen von rhombischem Habitus, mit stark abgerundeten Flächen, so dass eine Mes-

sung damit wohl kaum möglich sein wird. Sie sind in kaltem Aether, Alkohol, sowie Petroläther ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in den betreffenden heissen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 71°. Die Analyse lieferte Zahlen, die mit der Formel $C_6H_3(OCH_3)(OC_3H_5).C:C.CH_3$, d. h. einem Derivat des Allylens gut übereinstimmen.

Analyse: Ber. Procente: C 75.70, H 7.36.
Gef. » » 75.37, 75.60, » 7.44, 7.31.

Die neue Verbindung vereinigt sich, ohne dass Bromwasserstoff auftritt, mit grosser Energie mit Brom. Dabei werden, wie unsere Versuche ergaben, nur zwei Bromatome aufgenommen und nicht wie bei der angenommenen dreifachen Kohlenstoffbindung zu erwarten war, vier. Das Bromadditionsproduct scheidet sich nach dem Verdunsten des Aethers in glänzenden Blättchen ab; beim Umkrystallisiren aus Petroläther lassen sich, wenn das Lösungsmittel langsam verdunstet wird, grössere sechsseitige dünne Tafeln erhalten, während beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung sich kleine weisse Blättchen abscheiden.

Eine Brombestimmung ergab: 46.12 pCt. Br. Ein Dibromadditionsproduct $C_6H_3(OCH_3)(OC_3H_5).CBr:CBr.CH_3$ verlangt 45.71 pCt. Br.

Das geringere Verbindungsvermögen mit dem Brom deutet darauf hin, dass möglicher Weise eine Polymerisation der aromatischen Allylenverbindung eingetreten ist, und wir sind damit beschäftigt, diese Verhältnisse noch genauer aufzuklären.

Durch diese mitgetheilten Beobachtungen ist der Gang der Reaction bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf die Propenyldibromide nun vollständig aufgeklärt. Das alkoholische Alkali wirkt nicht, wie Wallach und Pond angenommen haben, in der Weise ein, dass Bromwasserstoff sich abspaltet und gleichzeitig das zweite Bromatom durch Aethoxyl ersetzt wird, sondern der Vorgang lässt sich in zwei deutlich von einander unterscheidbare Phasen zerlegen. In der ersten Phase wird das zum aromatischen Kern in der α-Stellung befindliche Brom durch Aethoxyl ersetzt, und erst in der zweiten Phase findet, wenn genügend Alkali vorhanden ist, die Abspaltung von Bromwasserstoff statt, so dass die Bildung der von Wallach und uns gleichzeitig erhaltenen Ketone durch die folgenden vier Gleichungen interpretirt werden muss.

I. $R.CHBr.CHBr.CH_3 + NaOC_2H_5 = R.CH(OC_2H_5).CHBr.CH_3 + NaBr.$

II. $R.CH(OC_2H_5).CHBr.CH_3 + NaOC_2H_5 = R.C(OC_2H_5):CH.CH_3 + NaBr + C_2H_5OH.$

III. $R.C(OC_2H_5):CH.CH_3 + H_2O = R.C(OH):CH.CH_3 + C_2H_5OH.$

IV. $R.C(OH):CH.CH_3 = R.CO.CH_2.CH_3.$

Dass bei der ersten Phase das zum aromatischen Kern in der α- und nicht das in der β-Stellung befindliche Brom durch Aethoxyl ersetzt wird, und dass die Phase II, d. h. die Abspaltung von Bromwasserstoff nicht vor der Phase I, Ersatz von Brom durch Aethoxyl stattfinden kann, geht ebenfalls aus unseren Beobachtungen aufs Evidenteste hervor. Weiterhin bestätigen unsere Beobachtungen die auch schon anderweit gemachten Erfahrungen, dass ein in β-Stellung befindliches Halogen überhaupt nicht durch Aethoxyl ersetzt zu werden vermag, sei es, dass bei dieser Stellung des Halogens gleich primär der Halogenwasserstoff austritt, oder sei es, dass sich auch hier vorübergehend eine Aethoxylverbindung bildet, die aber ohne isolirbar zu sein, sich sofort in Alkohol und einen Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung zerlegt.

Es ist uns ferner gelungen, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die alkoholische Lösung der gebromten Propenylverbindung, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH:CBr.CH_3$, ein Reductionsproduct von der Zusammensetzung: $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH_2.CH_2.CH_3$, d. h. das Dihydroäthyleugenol, darzustellen, eine Verbindung, die wie wir ebenfalls nachgewiesen haben, sich auch aus dem Isoeugenoläther dibromid auf demselben Wege darstellen lässt, so dass es möglich ist, aus dem Isoeugenol bezw. dessen Aethyläther durch die Ueberführung in das Dibromid je nach der Behandlungsweise entweder zu dem wasserstoffärmeren Allylenderivat,

$$C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).C:C.CH_3,$$

oder zu dem wasserstoffreicheren Propanderivat,

$$C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH_2.CH_2.CH_3,$$

zu gelangen.

Wir wollen ferner hier nicht unerwähnt lassen, dass bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf das Isoäthyleugenoldibromid auch nur ein Atom-Brom, und zwar das in der α-Stellung zum aromatischen Kern gegen den Essigsäurerest ausgetauscht werden kann, und dass der hierbei resultirende Essigsäureester des β-gebromten α-Propylalkohols, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OCOCH_3).CHBr.CH_3$, bei der Destillation unter Essigsäureabspaltung sich zersetzt, so dass hierbei dieselbe gebromte Propenylverbindung, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH:CBr.CH_3$, entsteht, welche wir oben als durch Abspaltung von Alkohol aus dem entsprechenden Aethoxylderivat hervorgegangen, näher beschrieben haben.

Wir werden auf diese Derivate in einer späteren Mittheilung noch eingehender zurückkommen, und dann wird es uns auch möglich sein,

über das im Wesentlichen sehr abweichende Verhalten der Bromide des Eugenols und analoger Verbindungen weiteren Bericht erstatten zu können.

Stuttgart. Technische Hochschule. Laborat. für allg. Chemie. März 1896.

---

116. Carl Hell und A. Hollenberg: Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid.

(Eingegangen am 7. März.)

In einer Mittheilung über Derivate des Isoeugenols [1]) hatte der Eine von uns schon darauf hingewiesen, dass in ganz analoger Weise wie bei den Dibromiden des Methyl- und Aethylisoeugenoläthers bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Anethol- und Monobromanetholdibromid ein Zwischenproduct gebildet werde, aus welchem beim längeren Stehen an der Luft, rascher beim Zusammenkommen mit verdünnten Säuren, unter Abspaltung von Aethylalkohol krystallisirbare Verbindungen sich erhalten lassen, welche von Wallach und Pond [2]), die in derselben Zeit ähnliche Untersuchungen unternommen hatten, als Ketone erkannt worden sind, ein Resultat, zu welchem auch wir gleichzeitig und unabhängig von den Untersuchungen Wallach's gelangt sind. Wir nehmen jetzt, nachdem diese Untersuchungen zu einem gewissen Abschluss gebracht worden sind, Veranlassung, die erhaltenen Resultate in Kürze mitzutheilen.

Das zu unseren Versuchen dienende Ausgangsmaterial, das Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid, wurde aus dem Anethol des Sternanisöls (von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen) in der bekannten Weise dargestellt, indem die zwischen 230—233° siedende, bei niederer Temperatur völlig erstarrende Fraction des genannten Oels in der doppelten Menge absoluten Aethers gelöst und zu dieser Lösung unter guter Kühlung mit Eis und kräftigem Umrühren mittels eines Witt'schen Centrifugalrührers langsam durch einen Tropftrichter die berechnete Menge Brom (für das Anetholdibromid 1 Mol., für das Monobromanetholdibromid 2 Mol. Brom) hinzugefügt wurde. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Reactionsproduct als krystallinische Masse, welche mit

---

[1]) Diese Berichte 28, 2088.

[2]) Nachrichten der K. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse 1895, Heft 2 und diese Berichte 28, 2714.

Petroleumäther angerieben, trocken gesaugt und schliesslich aus leicht flüchtigem Petroläther umkrystallisirt wurde.

Wir haben unsere Versuche zuerst mit dem Monobromanetholdibromid angestellt, und dabei Derivate erhalten, die, da sie noch 1 Bromatom im Kern enthielten, den Vorzug der leichteren Krystallisirbarkeit besassen, und uns dadurch rascher über die Natur der einzelnen Reactionsproducte aufzuklären vermochten.

Natriumäthylat und Monobromanetholdibromid.

Bringt man in die durch Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol dargestellte Lösung von Natriumäthylat die alkoholische Lösung des Monobromanetholdibromids, sodass das Aethylat noch im Ueberschuss bleibt, so findet eine ziemlich heftige Einwirkung und Bromnatriumabscheidung statt, die man durch einstündiges Kochen am Rückflusskühler beendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Versetzen des Rückstandes mit Wasser scheidet sich ein öliger Körper ab, der in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet bei 16 mm Druck zwischen 180—182° überdestillirt. Derselbe bildet so eine fast farblose, ölige, etwas aromatisch riechende Flüssigkeit, welche im gut verschlossenen Gefäss sich unverändert erhält, beim Stehen an der Luft aber sehr bald Krystalle abzuscheiden beginnt, in welche schliesslich die ganze Flüssigkeit sich verwandelt. Wegen dieser Veränderlichkeit ist dieselbe äusserst schwierig rein darzustellen, und erst durch wiederholtes sorgfältiges Fractioniren gelang es uns, ein Material zu erhalten, das einigermaassen übereinstimmende Resultate bei der Analyse ergab.

Analyse: I. Ber. Procente: C 53.92, H 5.78, Br 29.44.
II. » » » 54.08, » 5.43.

Die Formel $C_6H_3Br(OCH_3)C(OC_2H_5):CH.CH_3$ verlangt:
Procente: C 53.14, H 5.53, Br 29.52.

In Anbetracht der leichten Veränderlichkeit, mit der die ölige Verbindung schon beim Stehen an feuchter Luft unter Abspaltung von Alkohol in ein Keton übergeht, sind genauer stimmende Analysenresultate nicht zu erwarten, und es musste daher noch auf anderem Wege eine Bestätigung der obigen Formel erbracht werden.

Wie schon erwähnt, verändert sich das Oel, das im gut geschlossenen Glase sich als Oel erhält [1]), beim Stehen im offenen Gefässe der-

[1]) Die erste Reindarstellung des öligen Aethers fällt in den Winter 1894 und seit dieser Zeit hat er sich im gut verschlossenen Gefäss unverändert erhalten. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass die erste Mittheilung von Wallach in den Göttinger Nachrichten vom 11. Mai 1895 datirt, und dass in dieser Abhandlung das ätherartige Zwischenproduct bei dieser Reaction noch mit keinem Worte Erwähnung findet, so dass wir wohl annehmen dürfen, dass dieses Zwischenproduct zuerst in unseren Händen sich befunden hat.

art, dass sich allmählich Krystalle abzuscheiden beginnen und dass nach und nach im Laufe von Tagen und Wochen sich das Ganze in eine feste Krystallmasse verwandelt.

Noch rascher ging die Umwandlung in die krystallisirte Verbindung von Statten, wenn das Oel in Alkohol gelöst und in einer flachen Schale einige Zeit der Luft des Laboratoriums ausgesetzt wurde. Häufig wurde auch beobachtet, dass, wenn das Oel in siedendem Alkohol gelöst wurde, schon nach dem Erkalten die Ausscheidung der Krystalle stattfand. Da aber dann, wenn ein ganz reiner Alkohol zum Auflösen verwendet wurde, das Erwärmen vermieden und das Stehen in einem verschlossenen Gefäss stattfand, die Ausscheidung der Krystalle unterblieb oder wenigstens sehr verzögert wurde, so brachte uns dies auf die Vermuthung, dass die säurehaltige Luft des Laboratoriums die Ursache der Umwandlung in die krystallisirte Verbindung sei. In der That kann man die Umwandlung in wenigen Secunden hervorrufen, wenn man etwas starke Salzsäure mit dem Oel zusammenbringt. Verdünnte Säuren wirken weniger energisch. Mit der verdünnten Salzsäure, wie sie gewöhnlich als Reagens verwendet wird, dauerte es ca. 8 Minuten bis das Erstarren eintrat, die etwas stärkere Salpetersäure beanspruchte 4 Min. Die verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure auf 4 Th. Wasser) brauchte ca. $^3/_4$ Stunde. Durch Erwärmen wird in allen Fällen die Umwandlung beschleunigt, sodass dieselbe unter diesen Umständen schon in weniger als der Hälfte der angegebenen Zeit eintrat. In ganz derselben Weise wirken andere Säuren, wie Essigsäure, Bromwasserstoffsäure u.s.w. ein. Ja selbst das Wasser kann bei siebenstündigem Erhitzen im Wasserbad das Erstarren des Oels herbeiführen.

Die Umwandlung besteht in der Abspaltung von Alkohol, wie wir das durch einen besonderen Versuch, bei welchem etwa 10 g des Oels mit verdünnter Salzsäure in der Kälte zusammengebracht wurden, aufs Unzweideutigste nachzuweisen vermochten. Beim Versetzen der salzsauren wässrigen Lösung mit Potasche schied sich sehr bald eine Oelschicht ab, die durch den Geruch sowie durch den Siedepunkt als reiner Aethylalkohol erkannt wurde.

Die Umwandlung in die gleiche feste Verbindung erfolgt auch wenn das Oel auf eine wesentlich höhere Temperatur erhitzt wird, als diejenige ist, bei welcher sie bei der Destillation unter stark vermindertem Luftdruck ohne Zersetzung übergeht, z. B. wenn man sie der Destillation unter dem gewöhnlichen Luftdruck unterwirft. Das unter diesen Verhältnissen oberhalb 300° übergehende Destillat erstarrt sofort in der Vorlage und erwies sich in jeder Beziehung identisch mit den durch Säurebehandlung in der Kälte erhaltenen

Krystallen. Bei diesem Vorgang spaltet sich aber kein Alkohol ab, sondern Aethylen, wie wir dies noch durch besondere Versuche unzweifelhaft nachgewiesen haben.

Um über die Temperatur, bei welcher diese Zersetzung unter Aethylenentwicklung eintritt, näheren Aufschluss zu erhalten, haben wir den Versuch durch Erhitzen in einem Oelbad wiederholt, und dabei nachgewiesen, dass eine schwache Gasentwicklung schon gegen 270° beginnt, mit zunehmender Temperatur immer mehr sich steigert, zwischen 290—295° ein Maximum erreicht und sich vollendet, ohne dass bei dieser Temperatur eine erhebliche Menge des krystallisirten Products überdestillirt, was erst bei der Annäherung an 315° stattfindet.. Das Aethylen wurde in kleinen Glocken über Wasser aufgefangen, brannte mit hellleuchtender, schwach grüngesäumter Flamme, was wohl von einer geringen Beimengung des Dampfes des bromhaltigen Ketons herrührt und verband sich mit grosser Leichtigkeit mit Brom zu Aethylenbromid, das an seinem Geruch und seinem Erstarrungspunkt leicht als solches identificirt werden konnte.

Das Auftreten von Alkohol durch die Einwirkung von Verseifungsmitteln, die Abspaltung von Aethylen unter Einfluss höherer Temperatur erheben es über jeden Zweifel, dass in der durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Monobromanetholdibromid eine Aethoxyl enthaltende bei der Destillation im Vacuum fast ganz unzersetzt übergehende Verbindung entstanden ist, für welche wir besonders auch mit Rücksicht auf die Resultate der oben mitgetheilten Analyse, sowie auf die weiter unten besprochenen Bromderivate mit vollem Recht die Zusammensetzung des *m*-Brom-*p*-methoxylbenzol-*a*-propenyläthers

$$C_6H_3Br(OCH_3).C(OC_2H_5):CH.CH_3$$

in Anspruch nehmen dürfen.

Die Einwirkung des Natriumäthylats auf das Dibromid des Monobromanethols hat somit darin bestanden, dass das eine Bromatom als Bromwasserstoff unter Wiederherstellung der doppelten Bindung entzogen wurde, und dass für das zweite Bromatom einfach die Aethoxylgruppe als Ersatz eingetreten ist. Wie es sich aus den in der vorhergehenden Mittheilung enthaltenen Versuchen mit dem Isoeugenoldibromid ergeben dürfte und worauf auch einige vorläufige jedoch noch nicht zum völligen Abschluss gelangte Beobachtungen bei dem Monobromanetholdibromid hinweisen, auf die wir weiter unten zurückkommen werden, haben wir allen Grund zu der Annahme, dass die letztere Reaction d. h. der Ersatz des Broms durch die Aethoxylgruppe in erster Linie zur Bethätigung kommt, und dass erst in zweiter Phase der Reaction die Abspaltung von Bromwasserstoff durch das Natriumäthylat erfolgt.

Der aus dem gebromten Paramethoxybenzolpropenyläther durch Hydrolyse unter Alkoholabspaltung oder durch Erhitzen unter Aethylenbildung entstehende α-Propenylalkohol,

$$C_6H_3Br(OCH_3).C(OH):CH.CH_3,$$

lagert sich aber, wie dies auch bei anderen entsprechenden Propenylverbindungen der Fall ist, sofort um in das Keton,

$$C_6H_3Br(OCH_3).CO.CH_2.CH_3,$$

denn die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle völlig weiss zu erhaltenden langen prächtigen Nadeln, welche bei 100.5° schmelzen, sind identisch mit dem schon von Hell und Gärttner[1]) durch Reduction des aus dem Monobromanetholdibromid durch Behandeln mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung entstehenden zweifach gebromten Ketons

$$C_6H_3Br(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$$

mit Zinkstaub erhaltenen in der Seitenkette kein Brom mehr enthaltenden Keton, für welches früher der Schmelzpunkt von 99° angegeben wurde und mit welchem es in allen Beziehungen, insbesondere auch in seinem Verhalten gegen Ammoniak, worauf wir in einer späteren Mittheilung zurückkommen werden, völlige Uebereinstimmung zeigt. Die Elementaranalyse ergab:

Procente: C 49.53, H 5.33, Br 32.82.

Die Formel $C_6H_3Br(OCH_3).CO.CH_2.CH_3$ verlangt:

Procente: C 49.38, H 4.53, Br 32.92.

Wir versuchten noch durch Einwirkung von Brom auf den noch unverseiften Propenyläthyläther ein Dibromadditionsproduct zu erhalten, jedoch mit negativem Erfolg. Das Oel nimmt zwar in der zweifachen Menge Aether gelöst mit grosser Lebhaftigkeit das Brom auf, aber gleichzeitig macht sich auch die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar und es entsteht ein gebromtes Keton, das sich in seinem ganzen Verhalten mit dem aus Monobromanetholdibromid durch Oxydation mit Chromsäure erhaltenen identisch erwies, und das man natürlich auch erhielt, wenn man das Brom direct mit dem durch Umlagerung aus dem Propenylalkohol entstandenen Keton zusammenbringt. Doch scheint hier die Einwirkung etwas weniger energisch von statten zu gehen, da die mit der Verseifung des Propenyläthers verbundene und durch eine erhebliche Temperaturerhöhung sich bemerkbar machende Energieentwicklung den Substitutionsvorgang nicht mehr zu unterstützen vermag.

Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine krystallinische Masse, welche leicht durch Abreiben mit Petroläther gereinigt werden konnte. Aus Petroläther krystallisirt das gebromte Keton in

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 51, 424.

warzenförmig vereinigten Blättchen, aus Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 99°. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_3Br(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$.

Analyse: Gef. Procente: C 37.38, H 3.22, Br 49.50.
Ber. » » 37.26, » 3.11, » 49.67.

Lässt man auf den Propenyläther oder das durch Verseifen daraus erhaltene Keton 2 Mol. Brom einwirken, so erhält man unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein bei 103.5° schmelzendes, aus Alkohol in langen weissen Nadeln krystallisirendes dreifach gebromtes Keton, $C_6H_3Br(OCH_3).CO.CBr_2.CH_3$,

Analyse: Gef. Procente: C 30.30, H 2.57, Br 59.75.
Ber. » » 29.98, » 2.24, » 59.85.

welches identisch ist mit einem schon von Breuninger durch weitere Bromirung des Ketons $C_6H_3Br(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$ erhaltenen Substitutionsproduct, für welches er den Schmelzpunkt 102.5° angiebt.

Natriumäthylat und Anetholdibromid.

In der gleichen Weise wie auf das Monobromanetholdibromid verlief die Einwirkung des Aethylats auf das Anetholdibromid. Auch hier schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols nach stattgehabter Einwirkung auf Wasserzusatz ein Oel ab, das unter 13 mm Druck zwischen 135—138° siedet. Dasselbe ist wasserhell, leicht beweglich und lässt sich auch unter gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung destilliren, wobei es zwischen 258—260° übergeht. Bei dieser Temperatur ist noch keine Aethylenabspaltung zu constatiren, und man wird daher annehmen müssen, da auch bei dem Aether aus dem Monobromanetholdibromid die Gasentwicklung erst gegen 270° beginnt, dass erst über 260° die Zersetzung unter Aethylenbildung eintreten kann.

Das bei der Destillation unter 13 mm Druck übergehende Oel wurde analysirt, wobei sich ergab

Procente: C 74.59, H 8.42

und nach nochmaliger Rectification

Procente: C 75.21, H 8.42

die Formel $C_6H_4(OCH_3)C(OC_2H_5):CH.CH_3$ verlangt.

Procente: C 75.0, H 8,33.

Analog dem Propenyläther aus dem gebromten Anetholdibromid wird auch dieser Aether beim Zusammenbringen mit verdünnten Säuren unter erheblicher Wärmeentwicklung und Abspaltung von Aethylalkohol verseift, und das hierbei resultirende Keton destillirte bei einem Druck von 14 mm bei 145—147°. Das Destillat erstarrte bald von selbst. Zwischen Filtrirpapier gepresst, bis nichts mehr in das Papier überging, wurde der Körper rein weiss erhalten;

er schmolz dann bei 25.5°. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2.CH_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 73.17, H 7.32.
Gef. » » 72.92, » 7.38.

Mit Brom zusammengebracht geht sowohl der Aether als das daraus resultirende Keton in ein gebromtes Keton, $C_6H_4(OCH_3)CO.CHBr.CH_3$ über, das nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther in derben weissen Krystallen vom Schmp. 68.5°, deren Dampf die Augen heftig zu Thränen reizt, erhalten wurde, und sich identisch mit dem schon von v. Günthert[3]) durch Oxydation des Anetholdibromids mit Chromsäure in Eisessig erhaltenen erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 49.38, H 4.53, Br 32.9.
Gef. » » 49.78, » 4.64, » 32.9.

Für das aus Anetholdibromid durch Natriumäthylat bezw. Natriummethylat entstehende Keton sind Wallach und Pond, deren Untersuchungen, wie schon zu Anfang dieser Mittheilung hervorgehoben wurde, sich mit den unseren gekreuzt haben, zu der Constitutionsformel $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3$ gelangt, indem sie durch die Bildung einer Ketonsäure, $CH_3O.C_6H_4.CO.COOH$, sowie noch überzeugender durch das Auftreten von Propionsäure bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Keton oder dessen Oxim die β-Stellung der Carbonylgruppe zu dem Methyl nachgewiesen haben. Genau zu dem gleichen Ergebniss nur auf ganz anderem Wege sind auch wir gelangt. Aus den Beobachtungen von Hell und Gaab[1]) über das aus dem Monobromisoanetholdibromid durch Oxydation mit Chromsäure erhaltene Keton ergiebt sich, dass die dem aromatischen Kern nahestehende CH_2-Gruppe in die Ketogruppe umwandelt wird, und dass die gleiche Annahme auch bezüglich der Dibromide des Anethols und Monobromanethols zu machen ist. Da nun die bei der directen Bromirung der durch die Aethylatbehandlung entstehenden Ketone bezw. deren ätherartigen Zwischenproducte erhaltenen Substitutionsproducte identisch sind mit denjenigen gebromten Ketonen, welche Gärttner[2]), v. Günthert[3]) und Breuninger[4]) aus dem Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid schon vor einer Reihe von Jahren durch die Oxydation mit Chromsäure erhalten haben und für welche die Ketogruppe in der α-Stellung zum aromatischen Kern bezw. β-Stellung zu der Methylgruppe nachgewiesen worden ist, so muss selbstverständlich auch für die Ketone selbst diese Constitution als bewiesen angenommen werden.

Was den Gang der Reaction anbetrifft, bei welchem Wallach und Pond angenommen haben, dass das alkoholische Alkali in ganz

[1]) Diese Berichte 29, 344. [2]) Journ. prakt. Chem. (2) 51, 424.
[3]) Journ. prakt. Chem. (2) 52, 193.
[4]) Inauguraldissertation, Erlangen 1890.

normaler Weise aus dem Dibromid ein Mol. Bromwasserstoff abspalte, und das zweite Bromatom gleichzeitig durch Methoxyl oder Aethoxyl ersetze, so haben unsere Untersuchungen wie bei dem Isoäthyleugenoldibromid eine zeitliche Trennung dieser beiden Reactionen deutlich zur Erkenntniss gebracht. Erhitzt man das Anetholdibromid oder das Monobromanetholdibromid mit einer Auflösung von nur einem Atom Natrium in Alkohol, so erhält man ein brombaltiges Zwischenproduct, das sich bei dem Anetholdibromid im Vacuum ohne Zersetzung destilliren lässt, während das aus dem Monobromanetholdibromid erhaltene dagegen meistens eine Zersetzung erleidet, wobei entweder Alkohol wie bei dem Isoäthyleugenoldibromid oder Bromäthyl bezw. beide zugleich zur Abspaltung kommen.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt die Bedingungen festzustellen unter denen das eine oder andere dieser Spaltungsproducte erhalten wird. Da sich für gewöhnlich diese beiden Spaltungsproducte nachweisen lassen, und dementsprechend der übrig bleibende Rest aus einem Gemenge zweier verschiedener Verbindungen besteht, die bei ihrem nahezu gleichen Siedepunkt sich nicht von einander trennen lassen, so haben unsere analytischen Ergebnisse noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

An der Thatsache selber ist aber im Hinblick auf die Resultate, die beim Isoeugenoldibromid erhalten wurden und bei welchem sich die Zersetzung des ätherartigen brombaltigen Zwischenproductes vorzugsweise im Sinne der Abspaltung von Aethylalkohol vollzieht, nicht zu zweifeln. Auch die mit dem aus dem Anetholdibromid dargestellten Zwischenproduct — das aus dem Monobromanetholdibromid erhaltene lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung destilliren — vorgenommenen Analysen stellen die Existenz einer Verbindung

$$C_6H_4(OCH_3).CH(OC_2H_5).CHBr.CH_3$$

unzweideutig fest.

Mehrmals unter 14 mm Druck fractionirt destillirt, geht die Hauptmenge zwischen 165—170° über. Die Analyse dieser Fraction ergab:

Procente: C 52.11, H 5.21, Br 29.4,

die Formel $C_6H_4(OCH_3).CH(OC_2H_5).CHBr.CH_3$ verlangt:

Procente: C 52.75, H 6.23, Br 29.3.

Wird dieses ölige Zwischenproduct im Oelbad auf eine Temperatur von ca. 220° erhitzt, so spaltete sich Aethylalkohol und Bromäthyl ab, die sich in der Vorlage verdichten und leicht als solche nachgewiesen werden können. So kommt es, dass das bei dieser Zersetzung zurückbleibende und durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigte Oel einen kaum etwas höheren Bromgehalt besitzt als das ursprüngliche Oel, während doch, wenn die Zersetzung nur unter

Abspaltung von Alkohol wie bei dem Zwischenproduct des Isoeugenoldibromids vor sich gegangen wäre, ein erheblich höherer Bromgehalt hätte nachgewiesen werden müssen.

Die Zersetzung verläuft daher bei dem Zwischenproduct der Dibromide des Anethols in zwei Richtungen.

Ersteus spaltet sich wie bei dem Isoeugenoldibromid Aethylalkohol ab und es bildet sich eine β-Brompropenylverbindung, wie dies die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4(OCH_3).CH|\underline{OC_2H_5}|.\overline{CBr}|\underline{H}|.CH_3$$
$$= C_6H_4(OCH_3).CH:CBr.CH_3 + C_2H_5OH.$$

Zweitens kann aber auch die Abspaltung von Bromäthyl erfolgen, und dann entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OCH_3).CH\,OCHC_2H_5\,Br.CH_3$$
$$= C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2.CH_3$$

das bromfreie Keton.

Der Verlauf der Reaction in dieser letzteren Richtung scheint namentlich bei dem Zwischenproduct aus Monobromanetholdibromid mit Vorliebe stattzufinden, indem hierbei je nach der Art des Erhitzens schon bei der Destillation das so leicht zu charakterisirende einfach gebromte Keton in der Vorlage sich verdichtete. In anderen Fällen bei sehr vorsichtigem Erhitzen im Oelbad, konnte hauptsächlich der Aethylalkohol als Spaltungsproduct nachgewiesen werden und dann besass auch das später überdestillirende Product ganz andere Eigenschaften, wie das unter Bromäthylaustritt sich bildende Keton, wenn auch das letztere, wie sich das aus den bis jetzt angestellten zahlreichen Analysen ergiebt, immer in mehr oder minder erheblicher Quantität beigemengt sein dürfte.

Wir hoffen die Bedingungen der Temperatur und der Art des Erhitzens noch genauer feststellen zu können, unter denen die Spaltung in der einen oder anderen Richtung sich vollzieht, und dann aber auch zu analogen Producten zu gelangen, wie es bei dem Isoeugenoldibromid möglich gewesen ist.

Stuttgart, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie. März 1896.

117. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber Homolinalool.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Der primäre ungesättigte Alkohol Geraniol,

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}:CH.CH_2OH,$$

der tertiäre ungesättigte Alkohol Linalool,

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}.OH.CH:CH_2,$$

und das natürlich vorkommende, bei 171—172° siedende, ungesättigte Keton Methylheptenon, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ sind drei in naher Beziehung zu einander stehende Verbindungen. Ihre chemische Constitution, welche die angeführten Formeln zum Ausdruck bringen, hat der eine von uns in Gemeinschaft mit P. Krüger und F. W. Semmler ermittelt [1]). Sie ergiebt sich in einfacher Weise aus dem Abbau und den Eigenschaften der genannten drei Substanzen. Geraniol und Linalool gehen unter der Einwirkung gelinde oxydirender Agentien leicht in Methylheptenon über, indem daraus zwei Kohlenstoffatome, gewöhnlich in der Form von Oxalsäure, abgespalten werden. Methylheptenon $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ zerfällt bei weiterer Oxydation in Aceton $CH_3.CO.CH_3$ und Lävulinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. Geraniol muss mithin den Methylheptenonrest:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}\quad,$$

enthalten. Die Gruppe C_2H_4O, welche sich in dem primären Alkohol Geraniol ausserdem noch vorfindet, kann nur, wie folgt: $=CH.CH_2.OH$, angeordnet sein.

In voller Uebereinstimmung mit der sich so ergebenden Auffassung von der Constitution des Geraniols haben Barbier und Bouveault [2]) vor einigen Wochen gezeigt, dass man ausgehend vom Methylheptenon unschwer zu der mit dem primären Alkohol Geraniol correspondirenden einbasischen Säure, der Geraniumsäure, zurück gelangen kann. Die beiden Forscher haben sich dabei des bekannten, zumal von russischen Chemikern vielfach studirten Verfahrens zur Umwandlung von Ketonen in tertiäre Alkohole bedient, welches Reformatzky und Sarkow [3]), sowie Reformatzky und Piesconossoff [4]) neuerdings auch angewandt haben, um Aceton in tertiäre Oxysäuren umzuwandeln.

---

[1]) Siehe F. Tiemann und P. Krüger, diese Berichte 28, 2115 und F. Tiemann und F. W. Semmler, diese Berichte 28, 2126.

[2]) Compt. rend. 72, 393. [3]) Diese Berichte 20, 1210.

[4]) Diese Berichte 28, 2838.

Barbier und Bouveault haben aus Methylheptenon, Jodessigsäureäthylester und Zink nach der Gleichung:

$$CH_3C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + Zn + JCH_2.CO_2C_2H_5$$
$$= CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OZnJ).CH_2.CO_2C_2H_5$$

ein zinkhaltiges Zwischenproduct dargestellt und daraus durch Wasser in bekannter Weise den Aethylester der Dimethyl.2.6.octen.2.ol.6.säure:

$$CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2C_2H_5$$

in Freiheit gesetzt. Sie haben diese Verbindung als ein unter 7 mm Druck bei 125—135° siedendes Oel erhalten, dessen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid leicht enstehendes Acetylderivat

$$CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OCOCH_3)CH_2.CO_2C_2H_5$$

unter 7 mm um 140° und unter Atmosphärendruck um 250° siedet.

Die durch Verseifen ihres Aethylesters erhaltene freie Dimethyl-2.6-octen-2-ol-6-säure, $CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2H$, bildet einen zähflüssigen Syrup, welcher unter 7 mm bei 170° unzersetzt destillirt und bei dem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in die unter 10 mm bei 150° siedende Geraniumsäure, $CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CO_2H$, übergeht. Die letztere ist durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in die cyclische, bei 103—104° schmelzende Isogeraniumsäure [1]) übergeführt und dadurch scharf als Geraniumsäure charakterisirt worden.

Der mit dem primären ungesättigten Alkohol Geraniol isomere ungesättigte Alkohol Linalool enthält wie Geraniol den Methylheptenonrest: $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)$. Mit diesem muss die im Linalool sich ausserdem noch vorfindende Atomgruppe C_2H_4O so verbunden sein, dass sich dabei ein asymmetrisches Kohlenstoffatom ergiebt; denn Linalool ist im Gegensatz zu dem optisch inactiven Geraniol eine optisch active Verbindung. Dieser theoretischen Forderung trägt allein die nachstehende Linaloolformel:

$$CH_3C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3).OH.CH:CH_2,$$

Rechnung.

[1]) Siehe F. Tiemann und F. W. Semmler, diese Berichte 26, 2725.

Sie lässt ersehen, dass Linalool ein tertiärer Alkohol ist. Im vollen Einklang mit dieser Auffassung des Linalools steht die Thatsache, dass dasselbe erheblich niedriger als das isomere Geraniol siedet.

Wir haben uns gleichwohl bemüht, die Richtigkeit der obigen Linaloolformel noch weiter zu controlliren. Wir haben uns dabei der nämlichen Reaction bedient, welche Barbier und Bouveault den Wiederaufbau der Geraniumsäure aus Methylheptenon ermöglicht hat.

Optisch inactives Linalool sollte entstehen, wenn man Methylheptenon, Vinylbromid und Zink auf einander wirken lässt. Es ist indessen bekannt, dass Vinylbromid schwieriger als andere Alkylhalogenide und in der Regel in einem anderen Sinne reagirt. Ebenso ist bekannt, dass Methyljodid und Aethyljodid bei vielen Reactionen durch Allyljodid ersetzt werden kann, ohne dass dieselben in anderer Weise verlaufen.

A. Saytzeff[1]) hat z. B. dargethan, dass durch Wechselwirkung zwischen Aceton, Zink und Allyljodid unschwer Dimethylallylcarbinol $(CH_3)_2COH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ erhalten werden kann.

In genau analoger Weise reagiren Methylheptenon, Zink und Allyljodid mit einander. Es bildet sich dabei nach den Gleichungen:

1. $$(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + Zn + CH_2 : CH \cdot CH_2J = CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle}{C}} : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle}{C}} \cdot (OZnJ) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$$

und

2. $$2\left[CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle}{C}} : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle}{C}}(\cdot OZnJ) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2\right] + 2\,H_2O = ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2\left[CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle}{C}} : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle}{C}}OH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2\right]$$

Homolinalool.

Die Ausführung des Versuchs gestaltet sich, wie folgt:

In einen Kolben von etwa 3 L Inhalt, welcher zur Hälfte mit granulirtem Zink gefüllt ist und in einer guten Kältemischung steht, trägt man allmählich in kleinen Portionen und im Verlauf von circa zwei Stunden ein Gemisch aus 150 g Allyljodid und 120 g Methylheptenon ein. Das Gemisch lässt man unter zeitweiligem Umschütteln einen Tag in der starken Kältemischung, zwei Tage in Eiswasser und ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Das Zink überzieht sich allmählich mit einer hellbraunen, durchsichtigen, zähen Masse, welche sich auf Zusatz von Eiswasser in Gestalt weisslicher Flocken loslöst.

[1]) Ann. d. Chem. 185, 151.

Beim Erwärmem mit Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches im Dampfstrom destillirt wird. Das Destillat besteht aus einem Gemenge von gebildetem Diallyl, von unzersetztem Methylheptenon und Homolinalool. Durch fractionirte Destillation in vacuo werden 50 g Methylheptenon als ein unter 15 mm Druck bei 90° übergehendes Oel wiedergewonnen. Danach destilliren unter demselben Druck zwischen 90 und 110° 80 g eines Gemenges aus Methylheptenon und Homolinalool über. Um die letztere Verbindung zu isoliren, wird das Gemenge mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf 150° erhitzt, wobei Homolinalool in den correspondirenden Essigsäureester übergeht. Dieser lässt sich durch fractionirte Destillation von dem beigemengten Methylheptenon bis auf Spuren trennen, deren Abscheidung bislang nicht völlig gelungen ist.

Das so dargestellte Homolinaloylacetat siedet unter 15 mm Druck bei 111—117°. Der Geruch desselben erinnert deutlich an den des Linoloylacetats, ist aber etwas schwächer.

Das durch Verseifen des beschriebenen Essigesters erhaltene Homolinalool siedet unter 14 mm Druck bei 102—104°, also, wie unter diesem Druck zu erwarten war, 12—14° höher als Linalool, riecht sehr ähnlich wie das letztere, aber wiederum etwas schwächer. Die von uns angestellten Riechproben deuten darauf hin, dass die optisch activen Verbindungen der Terpengruppe allgemein etwas stärker als ihre racemischen Modificationen auf die Geruchsnerven einwirken. Die Ausbeute an Homolinalool betrug etwa 33 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}O$.

Procente: C 78.57, H 11.91.

Gef. » » 78.00, » 12.07.

Brechungsindex $n_D = 1.46534$.

Vol. Gew. bei 20° 0.8618.

Molekularrefraction: Ber. für $C_{11}H_{20}O$ $\equiv_2$ 53.46.

Gef. 53.92.

Homolinalool ist ein etwas beständigerer tertiärer Alkohol als Linalool. Homolinalool lässt sich durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° glatt und quantitativ in Homolinaloylacetat umwandeln. Wenn man aber Homolinalool mit höher siedenden Säureanhydriden, z. B. Camphersäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid schnell erhitzt, so tritt ebenso wie bei der Einwirkung starker organischer Säuren auf Linolool Wasserabspaltung unter Bildung eines anscheinend cyclischen Kohlenwasserstoffs ein. Der so aus Homolinalool dargestellte Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{11}H_{18}$ siedet nach dem Rectificiren über Natrium bei 182—185°.

Vol. Gew. bei 16° 0.8415.

Brechungsindex $n_D = 1.47292$.

Molekularrefraction: Ber. für $C_{11}H_{18}$ cyclisch mit $\equiv$ 49.38.

Gef. 50.00.

Bei dem Schütteln des Homolinalools mit zehnprocentiger Schwefelsäure entsteht, wie vorauszusehen war, nicht Terpinhydrat, sondern ein unter 11 mm Druck bei 135—136° siedendes, zähflüssiges Oel, welches wir noch nicht weiter untersucht haben. Bei subsequenter Oxydation des Homolinalools zuerst mit Kaliumpermanganat und sodann mit Chromsäure und Schwefelsäure wurde das Auftreten beträchtlicher Mengen von Aceton, aber nur geringer Mengen von Lävulinsäure beobachtet. Als Hauptproduct scheint eine andere Säure, wahrscheinlich Methyloxyadipinsäure, $HO_2C.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{C(OH)}.CH_2.CO_2H$, zu entstehen.

Durch vorsichtige Oxydation des Homolinalools mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure dürfte Citral zu erhalten sein. Es hat uns bislang an Material gefehlt, um diesen Versuch im grösseren Maassstabe durchzuführen.

Das chemische Verhalten des Homolinalools in seiner Gesammtheit deutet darauf hin, dass in dieser Verbindung ein einfaches Homologes des Linalools vorliegt.

---

118. A. Reychler: Ueber die Einwirkung von Trichloressigsäure auf Terpene.

(Eingegangen am 29. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

1. Auf Carven. Wenn man Carven (1 Mol.) mit überschüssiger Trichloressigsäure (2 Mol.) zusammenbringt, so beobachtet man eine langsame Auflösung der Säure und eine mässige Temperaturerhöhung. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet und ungefähr die Hälfte der Säure fixirt. Die mit verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschene Masse ist halbfest und kann mittels Petroläther in ein lösliches Oel und eine unlösliche krystallinische Substanz getrennt werden. Letztere ist in Alkohol, Aether oder Ligroïn in der Kälte wenig löslich, in Chloroform leicht löslich. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, bei 104° schmelzbar und von folgender Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}.2\,(CCl_3CO_2H)$.

Procente: Cl 46.00, C 36.28, H 3.90, O 13.82.

Gef. » » 46.06, » 36.22, » 4.17, » 13.55.

Die Chloroformlösung ist optisch inactiv.

Ausbeute: aus 27 g Carven 21 g der neuen Verbindung.

Aus dem in Petroläther löslichen Oel wurde durch Verseifung und Dampfdestillation ein mit dem Dampf nicht mitführbarer Rückstand gewonnen, welcher sich an der Luft harzig verdickt hat unter Abscheidung einer geringen Menge chlorfreier Krystalle. Letztere

wurden mit Petroläther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Für eine Analyse war die Substanzmenge ungenügend. Aus dem Schmelzpunkte 115—117° meine ich jedoch schliessen zu dürfen, dass sich Terpinhydrat gebildet hatte.

2. Auf Pinen. Mit rectificirtem Terpentinöl reagirt die Trichloressigsäure sehr heftig, so dass es geboten erscheint, nicht zu grosse Mengen auf einmal zu bearbeiten und die Reactionsmasse abzukühlen.

Bei Anwendung von überschüssigem Pinen (etwa 100 g auf 50 g Säure) war nach kurzer Zeit nur wenig freie Säure durch Titration wiederzufinden. Nachdem das meiste unangegriffene Terpen im Dampfstrom abdestillirt worden war, habe ich das rückständige Oel mit alkoholischem Kali verseift und das erhaltene chlorfreie Gemenge der Rectification unterworfen. Es destillirte von 180—210°, wobei die höher siedenden Portionen theilweise krystallinisch erstarrten.

Die an der Saugpumpe abfiltrirten Krystalle (etwa 24 g aus 200 g Trichloressigsäure) wurden aus Petroläther umkrystallisirt. Sie zeigten alsdann die Krystallform, den Schmelzpunkt (202° uncorrigirt) und auch die Zusammensetzung des Borneols:

Gef. Procente: C 78.02, H 11.86, O 10.12.

In alkoholischer Lösung war die Substanz optisch activ, und zwar immer mehr linksdrehend wie das angewendete Terpentinöl.

Von den öligen Destillationsproducten hatten die flüchtigeren die Zusammensetzung eines unreinen Terpens (mit 1.64 pCt. Sauerstoff), die höher siedenden diejenige eines verunreinigten Camphols (8.9 pCt. Sauerstoff).

Etwas abweichend verlief die Reaction bei Anwendung von überschüssiger Trichloressigsäure (66 g auf 27 g Terpentinöl). Das Gemenge stand längere Zeit sich selbst überlassen und wurde sodann in Petroläther gelöst und mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Durch Abkühlung erhielt ich aus der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung 7.6 g der schon beim Carven beschriebenen Verbindung $C_{10}H_{16} . 2(CCl_3CO_2H)$. Aus den Mutterlaugen konnte durch geeignete Behandlung eine geringe Menge Borneol isolirt werden.

Die Trichloressigsäure scheint demnach, ebenso wie feuchte Salzsäure, das Pinen zu Dipenten umlagern zu können.

3. Auf Camphen. Das benutzte Camphen wurde nach folgender neuen Methode aus Pinenchlorhydrat dargestellt. In 65 g Phenol wurden 25 g Kalihydroxyd heiss gelöst und das vorhandene Wasser durch Erhitzen bis auf etwa 175° zum grössten Theile entfernt. Sodann wurden 35 g Pinenchlorhydrat zugegeben, wonach die Masse während 20—25 Minuten am Rückflusskühler auf 160—170° erhitzt wurde. Da der Kühler aus einem einfachen Glasrohr bestand, liess er eine gewisse Menge Wasser und Camphen überdestilliren. Zur vollständigen Gewinnung des festen Terpens wurde schliesslich

mit abwärts gerichtetem Kühler destillirt, bis die Temperatur der erhitzten Masse bis auf etwa 190° gestiegen war. — Das Rohproduct wurde sodann mit Kalilauge gewaschen und rectificirt. Ich erhielt 20.5 g chlorfreies Camphen, vom Schmelzpunkt 42—43° und bei 155—161° siedend.

Eine 75procentige Ausbeute ist leicht zu erhalten und wird häufig übertroffen. Das Gelingen hängt hauptsächlich von der Reinheit des festen Pinenchlorhydrats ab.

Mit Trichloressigsäure verbindet sich das Camphen zu einem Ester des Isoborneols. Durch Verseifung ist letzteres sehr leicht in guter Ausbeute zu gewinnen, jedoch nicht so quantitativ, wie nach dem Verfahren von Bertram und Walbaum. Bei der Verseifung mittels alkoholischen Kalis bräunt sich die Masse sehr und es entstehen Nebenproducte.

Anmerkung: Eine ausführlichere Beschreibung aller dieser Reactionen erscheint nächstens im Bulletin de la Société chimique de Paris.

---

119. A. Reychler: Ueber Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat.

(Eingegangen am 29. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Camphenchlorhydrat wird leicht nach der Riban'schen Darstellungsweise in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Es genügt, das Camphen in nicht allzuviel Alkohol zu lösen und mit Salzsäure zu sättigen.

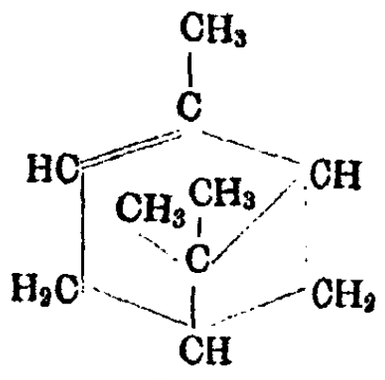
In ganz ähnlicher Weise habe ich in eine alkoholische Lösung von Isoborneol gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem Krystallmagma von Isobornylchlorid.

Aus salzsäurehaltigem Alkohol zweimal umkrystallisirt, zeigte das Camphenchlorhydrat den Schmp. 149—151°. In ganz derselben Weise behandelt, schmolz das Isobornylchlorid bei 150—152°. Beide Substanzen werden von kaltem Alkohol nur wenig aufgenommen. In Petroläther sind dieselben äusserst leicht löslich und daraus schlecht krystallisirend. Die alkoholische Lösung beider Substanzen hinterlässt durch freiwilliges Verdunsten auf einer Glasplatte sternförmige meistens sechsstrahlige Gruppirungen, farrnkrautähnlich verästelt und manchmal aus deutlich erkennbaren sechsseitigen Blättchen zusammengesetzt.

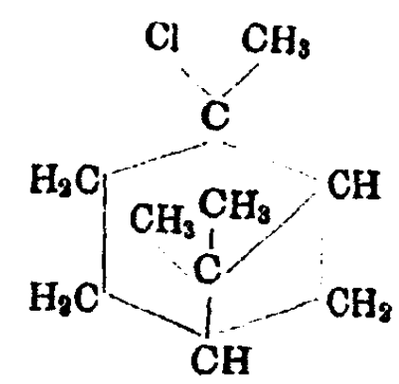
Auch in eine alkoholische Lösung von Borneol habe ich Salzsäure eingeleitet, aber kein Bornylchlorid auskrystallisiren gesehen. Nach 24 Stunden konnte das Borneol aus dieser Lösung zurückgewonnen werden. — Ich habe sodann das Bornylchlorid mittels Phos-

phorpentachlorid nach Wallach's Vorschrift dargestellt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol erhielt ich eine bei 158—159° schmelzende Substanz. Aus Petroläther scheint mir das Bornylchlorid leichter zu krystallisiren wie die zuerst untersuchten Körper. Durch die Krystallform (aus Alkohol) ist es von den anderen kaum zu unterscheiden.

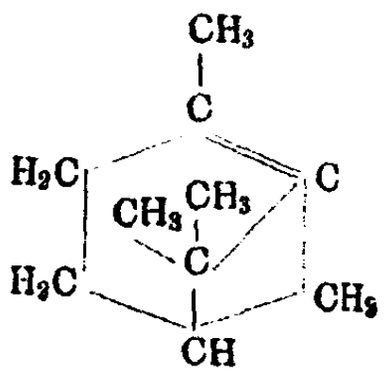
Wenn man die Thatsache berücksichtigt, dass das Bornylchlorid den höheren Schmelzpunkt hat und aus Borneol durch Einwirkung von Salzsäure schwer zu erhalten ist, und dass andererseits Camphenchlorhydrat und Isobornylchlorid aus derselben Ursubstanz (Camphen), mehr oder weniger direct, quantitativ herzustellen sind, so meine ich, die beiden letzten Körper als identisch erklären zu dürfen, und halte sie für stereoisomer mit Bornylchlorid. Mit dem Pinen und dem Campher stehen diese Substanzen in naher Beziehung. Unter Zuhülfenahme der Bredt-, Wagner-, v. Baeyer'schen Formeln ist die Ableitung eine sehr leichte.



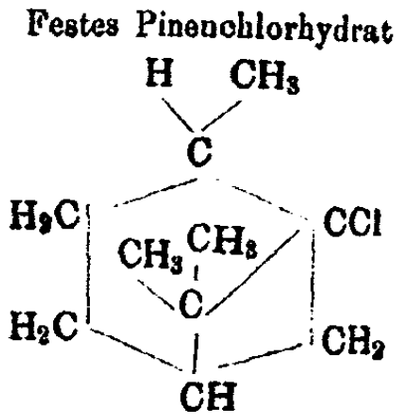
Pinen



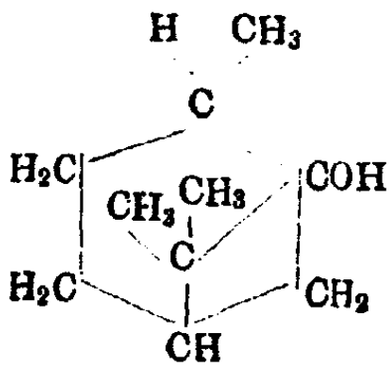
Festes Pinenchlorhydrat



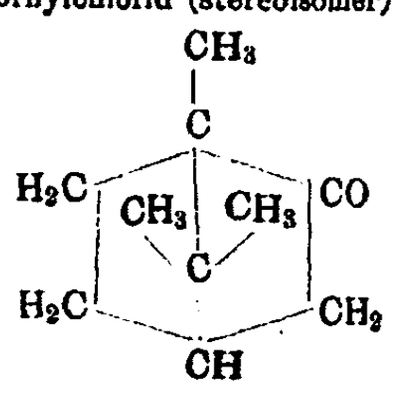
Camphen



Camphenchlorhydrat,
identisch mit Isobornylchlorid.
Bornylchlorid (stereoisomer)



Isoborneol
Borneol



Campher

Sobald man aber, wie bei der Aufstellung der Tiemann'schen Formeln geschehen, der CO-Gruppe des Camphers (also auch der COH-Gruppe der Borneole und der CCl-Gruppe der Bornylchloride) eine intermediäre Stellung giebt zwischen den für das Pinen und das Camphen charakteristischen doppelten Bindungen, so stösst man alsbald auf Schwierigkeiten. Zwar ist gezeigt worden, dass bei chemischen Umsetzungen, welche sich in sauren Medien abspielen, die Terpene manchmal molekulare Umlagerung erleiden [1]); aber die in dieser Abhandlung beschriebenen Reactionen verlaufen meistens so einfach und quantitativ, dass Atomverschiebungen als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden müssen.

120. A. Hantzsch und Otto W. Schultze: Ueber Isomerie beim Phenylnitromethan.

(Eingegangen am 3. März.)

Aus Gründen, welche erst in einer späteren Abhandlung entwickelt werden sollen, haben wir eine Untersuchung der Nitrokohlenwasserstoffe von verschiedenen neuen Gesichtspunkten aus begonnen. Hierbei sind wir unter anderem auf eine sehr merkwürdige Thatsache gestossen. Das Phenylnitromethan existirt in zwei Isomeren, deren eines natürlich den längst bekannten echten Nitrokörper von der Formel (1) darstellt, während das neue Isomere als eine hydroxylhaltige labile Nebenform $C_6H_5(CH.NO).OH$ angesehen werden muss, welche wir vorläufig durch die Constitutionsformel (2) wiedergeben möchten.

(1) $C_6H_5.CH_2.NO_2$. Aechtes Phenylnitromethan

(2) $C_6H_5.CH{-}NOH$ (O) Iso-Phenylnitromethan

Die Entstehung dieses neuen Isomeren ist so überaus einfach, dass man sich nur darüber wundern muss, wie es bisher überhaupt hat übersehen werden können.

Zur Darstellung des Phenylnitromethans giebt es eine ganze Reihe von Vorschriften [2]), die sich aber meistens nicht durch glatten Verlauf der Reaction auszeichnen. Ohne nach unseren vorläufigen Versuchen ein Urtheil darüber abgeben zu wollen, welche für die Darstellung

[1]) Und ist, zum Beispiele, ein theilweiser Uebergang von Isobornylchlorid in das stereo-isomere Bornylchlorid durch längeres Erwärmen mit salzsäurehaltigem Alkohol vorläufig nicht ausgeschlossen.

[2]) Gabriel, diese Berichte 18, 1254; Cohn, ebenda 24, 3867; Holleman, Rec. trav. chim 13, 403; 14, 121; Konowalow, diese Berichte 28, 1861.

grösserer Quantitäten den Vorzug verdient, sei nur bemerkt, dass sich das gewöhnliche Phenylnitromethan in kleinem Maassstabe wohl am leichtesten und in sehr guter Ausbeute gewinnen lässt, wenn man Silbernitrit nicht, wie von Holleman [1]) zuerst angegeben, mit Benzylchlorid, sondern mit Benzyljodid reagiren lässt. Bisher ist es nicht gelungen, Phenylnitromethan vermittelst Benzyljodid darzustellen; denn Renesse [2]) und Brunner [3]), die diesen Versuch zuerst anstellten, haben dabei erwärmt und infolgedessen unter Stickoxydentwicklung Benzaldehyd erhalten; desgleichen auch Holleman, der diesen Versuch wiederholte.

Zum richtigen Verlauf der Reaction ist es nothwendig, das Silbernitrit in die auf 0° abgekühlte ätherische Lösung des Benzyljodids einzutragen und das Gemisch etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Auch die Isolirung durch das Natriumsalz und die Reinigung des letzteren wurde nach der Angabe Holleman's [4]) ausgeführt. Die Ausbeute ist jedenfalls unvergleichlich viel besser, als bei Anwendung von Benzylchlorid und beträgt rund 30 pCt. der Theorie.

Aus dem Natriumsalz hat man das freie Phenylnitromethan bisher fast immer durch Kohlensäure oder verdünnte Essigsäure abgeschieden und zwar um es frei von Benzoësäure und anderen Verunreinigungen zu erhalten. Hierbei sowohl, als auch beim Erwärmen entsteht allerdings stets das bisher einzig bekannte Phenylnitromethan in Form eines gelblichen Oeles von schwach aromatischem Geruch. Auch Gabriel erhielt das Phenylnitromethan wohl deshalb in der öligen Form, weil er die angesäuerte Lösung des Natriumsalzes mit Wasserdämpfen destillirte. Jedenfalls scheint man aus dem eben erwähnten Grunde das Natriumsalz nie mit überschüssiger Mineralsäure gefällt zu haben. Bei diesem einfachen Versuche entsteht nun, wenn man die nicht zu verdünnte Säure, sogar ohne grössere Vorsicht, und nur unter Vermeidung allzustarker Erwärmung hinzufügt, sofort eine weisse krystallinische Fällung, welche die neue Form darstellt.

Phenyl-Isonitromethan, $C_6H_5CH<\begin{matrix}\\O\end{matrix}>N.OH$

Das direct gefällte Product löst sich leicht in Aether und Alkohol, etwas schwerer in Benzol, fast gar nicht in Petroläther. Aus der kalt bereiteten, absolut ätherischen Lösung wird es durch Petroläther in Form weisser Kryställchen ausgefällt, die bei 74—76° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NO_2$.

Procente: C 61.31, H 5.84, N 10.27.

Gef. » » 61.03, » 5.79, » 10.54, 10.55.

[1]) Rec. trav. chim. 13, 405.
[2]) Diese Berichte 9, 1454.
[3]) Diese Berichte 9, 1744.
[4]) Rec. trav. chim. 13, 405.

Das Molekulargewicht wurde zunächst nach der Gefrierpunktsmethode in Benzollösung bestimmt; hierbei wurden Zahlen gefunden, die zwar unzweideutig auf ein einfaches Molekül schliessen lassen, die jedoch nicht unerheblich zu hoch ausfielen, wie dies übrigens auch bei anderen hydroxylhaltigen Verbindungen aufgefunden worden ist. In einer späteren ausführlichen Publication soll darauf eingehender zurückgekommen werden.

Das neue Isomere ist nicht allein stärker sauer als das gewöhnliche Phenylnitromethan, sondern es scheint auch allein direct Salze zu geben. Denn während der echte, ölige Nitrokörper sich in Alkalicarbonaten nur schwierig und langsam auflöst, wird die Isoverbindung schon von kalter Soda leicht, allerdings ohne Kohlensäureentwicklung, also unter Bildung von Bicarbonat aufgenommen. Das Isonitromethan unterscheidet sich ferner von dem gewöhnlichen Phenylnitromethan dadurch, dass es mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensiv rothbraune Färbung giebt, während der echte Nitrokörper dabei intact bleibt.

Das neue Isomere ist wie zu erwarten die labile, das alte die stabile Form. Lässt man das durch Salzsäure gefällte krystallinische Product einige Zeit unter der Säure stehen, so geht es in den öligen Körper über. Beim Erwärmen geht die Umwandlung, selbst in ätherischer Lösung, schnell vor sich; schon nach kurzem Kochen derselben wird durch Petroläther nicht mehr der krystallisirte, sondern der ölige Nitrokörper abgeschieden. Ebenso giebt die alkoholische Lösung schon nach dem Aufsieden die Eisenchloridreaction nicht mehr, enthält also dann nur noch den echten Nitrokörper. In Benzollösung geht selbst in der Kälte und im Verlauf von etwa einer Stunde die Isomerisation vor sich, was bei der Molekulargewichtsbestimmung beobachtet wurde und später mitgetheilt werden soll.

Das Verdienst, eine Isomerisation bei einem primären Nitrokörper zuerst, wenn auch nur indirect, nachgewiesen zu haben, gebührt übrigens Holleman. Nach ihm behält die Lösung des *m*-Nitrophenylnitromethannatriums auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure anfangs ihre gelbe Farbe bei und zeigt eine grössere Leitfähigkeit als Chlornatrium, während allmählich und gleichzeitig mit dem Verschwinden der Farbe auch die Leitfähigkeit bis auf die des Kochsalzes sinkt [1]) — es ist also eine stärkere Säure, d. i. nicht der gewöhnliche Nitrokörper in Lösung gewesen.

Durch diese, sowie durch die hier mitgetheilten Beobachtungen wird es unseres Erachtens höchst wahrscheinlich, dass entsprechend dem von uns und auch von J. U. Nef vertretenen Standpunkt in den Alkalisalzen der Nitroparaffine das Metall nicht gemäss der üblichen

[1]) Rec. trav. chim. 14, 129.

Formel an Kohlenstoff, sondern vielmehr an Sauerstoff gebunden ist — eine Thatsache, die sich höchst wahrscheinlich allgemein bestätigen dürfte. Schon das Verhalten des Nitromethans und Nitroäthans gegen Alkalien weist bei genauer Beobachtung darauf hin, dass der Nitrokörper nicht als solcher, sondern unter gleichzeitiger Atomverschiebung in Lösung geht. Denn auch diese Nitrokörper lösen sich selbst in überschüssigen Alkalien bekanntlich nur sehr langsam auf, während alle hydroxylhaltigen Flüssigkeiten, auch wenn sie sehr schwach sauer sind, doch beim Schütteln mit Alkali fast momentan gelöst werden.

Endlich noch ein Wort über die muthmaassliche Structur dieser »Iso-Nitrokörper«.

Die Salze der Nitrokörper sollen sich nach Nef von der Formel (1) ableiten; von Holleman wird neben dieser auch noch die Formel (2) discutirt.

(1) $R.CH:N\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ (2) $R.C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$

Diese letztere fällt schon deshalb sicher ausser Betracht, weil sie die einer Hydroxamsäure darstellt. Das von uns dargestellte Phenylisonitromethan ist aber nicht identisch mit Benzhydroxamsäure, $C_6H_5.C\begin{matrix}OH\\NOH\end{matrix}$; und selbst wenn man für Benzhydroxamsäure die tautomere Nebenform $C_6H_5.CO.NHOH$ annähme, müsste der Isonitrokörper wenigstens in Benzhydroxamsäure oder deren Derivate direct überführbar sein, was eben nicht der Fall ist.

Die Formel (1) lässt sich vorläufig nicht direct widerlegen, allein unseres Erachtens ist die Existenz der in ihr anzunehmenden Atomgruppirung $C:N:\overset{OH}{O}$ deshalb sehr unwahrscheinlich, weil Doppelbindungen thatsächlich doch »Lücken« oder reactionsfähige Stellen im Molekül bedeuten, und weil danach die Gruppirung $\dot{C}.\ddot{N}OH.\dot{O}$ bei dem überall hervortretenden Bindungsbestreben zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff sich doch wohl in die stabilere Lage mit dreiwerthigem Stickstoff:

$$\overset{_____}{C.NOH.O}$$

umlagern dürfte.

Dadurch gelangt man aber zu derselben Formel, welche wir bereits an die Spitze unserer Abhandlung gestellt haben, und die wir deshalb vorläufig für die beste halten, weil sie sowohl dem Verhalten des neuen Isomeren als auch den Affinitätsverhältnissen der das Molekül bildenden Atome am meisten entspricht.

Weiteres uns vorbehaltend, begnügen wir uns, jetzt nur noch mit dem Hinweis darauf, dass die hier entdeckte Isomerie der von W. Wislicenus beim Formylphenylessigester [1]) und der von Claisen [2]) bei den Triketonen aufgefundenen in vieler Hinsicht ausserordentlich ähnlich ist. Die Untersuchung dieser merkwürdigen Isomerie wird nach allen Richtungen hin fortgesetzt.

121. Chr. A. Knueppel: Ueber eine Verbesserung des Skraup'schen Verfahrens zur Darstellung von Chinolin und Chinolinderivaten.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt von A. Michaelis.)

Zur Darstellung von Chinolin und Chinolinderivaten wird jetzt fast ausschliesslich die schöne Synthese von Skraup angewandt. Dieselbe beruht bekanntlich darauf, dass eine aromatische Amidoverbindung, mit Glycerin, einer aromatischen Nitroverbindung (meist Nitrobenzol) und Schwefelsäure erhitzt wird, wobei der Chinolinring aus der aromatischen Amidoverbindung und dem Glycerin unter Austritt von Wasser und Wasserstoff entsteht, welch' letzterer durch die Nitroverbindung oxydirt wird, die ihrerseits ebenfalls zur Bildung des Chinolins beiträgt.

Diese Methode giebt bei Chinolin selbst eine sehr gute Ausbeute, während bei den Chinolinderivaten, besonders den Nitrochinolinen, eine starke Harzbildung stattfindet, so dass die Ausbeute oft nur eine geringe ist. Von der Ansicht ausgehend, dass diese Harzbildung wesentlich von der Nitroverbindung herrührt, habe ich versucht, statt derselben ein anorganisches Oxydationsmittel anzuwenden und in der Arsensäure (bezw. Metaarsensäure oder Arsenpentoxyd) ein solches gefunden, das in den meisten Fällen eine sehr gute Ausbeute liefert.

Bei der Darstellung des o-Toluchinolins erhält man nach Skraup [3]) eine Ausbeute von 47 pCt., bei der Darstellung des Naphtochinolins noch erheblich weniger, indem Skraup hierbei bemerkt: »Nachdem auch bei Darstellung der Toluchinoline geringere Ausbeuten erzielt wurden, als bei der von Chinolin, scheint es, dass allgemein mit steigendem Molekulargewicht der Procentsatz sich erniedrigt.« Nach meinem Verfahren erhält man in diesen Fällen eine, wenn auch nicht

[1]) Diese Berichte **20**, 2933; **28**, 767. [2]) Ann. d. Chem. **27**, 184.
[3]) Wien. akad. Ber. 1883(2), 1089.

quantitative, so doch sehr befriedigende Ausbeute [1]). Ebenso ist bei der Darstellung von *m*- und *p*-Nitrochinolin die Ausbeute nach der Skraup'schen Methode sehr gering. Claus und Stiebel [2]) erhielten z. B. bei Anwendung von 10 g Metanitranilin 1 g Metanitrochinolin und La Coste sagt bezüglich der Darstellung des Paranitranilins: »Es empfiehlt sich, nicht mehr als 25 g Paranitranilin auf einmal zur Reaction zu bringen, sonst wird die ohnehin schon geringe Ausbeute noch geringer.« Auch hier giebt die Arsensäuremethode viel bessere Ausbeuten.

Die Reaction verläuft so, dass die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt wird; bei Chinolin würde sie also nach der Gleichung erfolgen:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2\,C_3H_8O_3 + 2\,H_3AsO_4 = 2\,C_9H_7N + 11\,H_2O + As_2O_3.$$

Es ist bemerkenswerth, dass sich bei der Synthese der Chinolinderivate die Verhältnisse bezüglich des Oxydationsmittels geradezu umgekehrt gestaltet haben, wie bei der Synthese der Anilinfarben; bei dieser ging man von der Arsensäure aus und ersetzte dieselbe später durch Nitrobenzol, bei den Chinolinderivaten ging man von letzterem aus und jetzt ergiebt sich, dass dasselbe oft besser durch Arsensäure ersetzt wird.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich in folgender Weise hier:

1. Chinolin.

76 g Arsensäure, 145 g conc. Schwefelsäure, 155 g Glycerin und 50 g Anilin werden auf dem Sandbade am Rückflusskühler langsam bis zum Eintritt der Reaction erhitzt und nach Beendigung derselben noch ca. 2½ Stunden in mässigem Sieden erhalten. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und das Chinolin nebst etwa unangegriffenem Anilin im Wasserdampfstrome überdestillirt. Das Destillat versetzt man mit Salzsäure im Ueberschuss, fügt dann Natriumnitrit hinzu, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch beim Umschütteln bleibt und kocht, bis alles Diazobenzolchlorid zerstört ist. Hierauf übersättigt man abermals mit Natron-

---

[1]) Da bei der Darstellung von Chinolin und Toluchinolin unter Anwendung von Nitrobenzol oder Nitrotoluol diese ebenfalls zur Ausbeute beitragen, so ist namentlich beim Chinolin, das sich glatt bildet, die Ausbeute nach der Skraup'schen Methode grösser als nach der Arsensäuremethode, wenn man in beiden Fällen von derselben Menge Anilin ausgeht. 38 g Anilin und 24 g Nitrobenzol liefern z. B. 40 g Chinolin, während man nach der Arsensäuremethode aus derselben Menge Anilin 35 g Chinolin erhält. Die 24 g Nitrobenzol haben also nur ein Plus von 5 g Chinolin erzeugt.

[2]) Diese Berichte 20, 3695.

lauge, destillirt das Chinolin mit Wasserdampf über und extrahirt das Destillat mit Aether. Ausbeute 46 g Chinolin[1]).

2. Orthotoluchinolin.

66½ g Arsensäure, 130 g conc. Schwefelsäure, 140 g Glycerin und 50 g Orthotoluidin werden am Rückflusskühler auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaction erhitzt und nach Beendigung derselben noch ca. 3 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Hierauf wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und weiter wie vorstehend beim Chinolin behandelt. Ausbeute wie beim Chinolin.

Analyse: Ber. Procente: N 9.80.
Gef. » » 10.03.

3. Orthonitrochinolin.

51½ g Arsensäure, 100 g conc. Schwefelsäure, 110 g Glycerin und 50 g Orthonitranilin werden auf dem Sandbade am Rückflusskühler bis zum Eintritt der Reaction vorsichtig erhitzt. Man mässigt nöthigenfalls die Heftigkeit der Reaktion durch Herausheben des Kolbens aus dem Sandbade und erhält die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction noch ca. 3 Stunden in gelindem Sieden. Alsdann verdünnt man den Kolbeninhalt stark mit Wasser, lässt längere Zeit stehen und filtrirt den bräunlichen Niederschlag ab. Hierauf versetzt man nach und nach mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, wobei man die ersten Trübungen abermals abfiltrirt. Das Orthonitrochinolin scheidet sich, sobald die überschüssige Säure abgestumpft ist, hierbei als braune, flockige Masse ab. Der Niederschlag wird abfiltrirt, nachdem er sich im Verlauf von einigen Stunden vollständig abgesetzt hat, und in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Thierkohle gereinigt. Die von der Thierkohle abfiltrirte Lösung wird mit Wasser versetzt, worauf die ganze Flüssigkeit krystallinisch erstarrt. Die langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln des Orthonitrochinolins werden nach ein oder zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein weiss. Ausbeute 36 g.

Analyse: Ber. Procente: C 62.07, H 3.45.
Gef. » » 61.76, » 3.66.

4. Paranitrochinolin.

116 g Arsensäure, 220 g conc. Schwefelsäure, 240 g Glycerin und 112 g Paranitranilin werden am Rückflusskühler langsam bis zum Eintritt der Reaction erhitzt, deren Heftigkeit man durch Herausnahme des Kolbens aus dem Sandbade mindert. Nach Beendigung

[1]) Nach Skraup wird man aus 50 g Anilin und 32 g Nitrobenzol 55 g Chinolin erhalten. Die genannte Menge Nitrobenzol vergrössert die Ausbeute also nur um 7 g.

der Reaction erhält man die Masse noch ca. 2½—3 Stunden in mässigem Sieden, verdünnt hierauf den Kolbeninhalt stark mit Wasser und lässt bis zum andern Morgen stehen. Den geringen dunklen Niederschlag filtrirt man ab und versetzt die Flüssigkeit mit Natronlauge langsam bis zur alkalischen Reaction. Hierbei erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem hellgrauen dicken Brei von Paranitrochinolin. Man filtrirt ab, löst in verdünnter Salzsäure und kocht die Lösung 3—4 Stunden mit Thierkohle. Aus der von der Thierkohle abfiltrirten, heissen Flüssigkeit fällt man das Paranitrochinolin krystallinisch durch Einleiten von Ammoniakgas. Falls das *p*-Nitrochinolin noch nicht rein weiss ist, so kocht man es nochmals in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Thierkohle, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Wasser bis zur milchigen Trübung, worauf die ganze Flüssigkeit zu langen, dünnen, rein weissen Nadeln erstarrt. Ausbeute 98 g.

Analyse: Ber. Procente: C 62.07, H 3.45, N 16.10.
Gef. » » 61.79, » 3.72, » 61.31.

5. Paradimethylamidochinolin.

31½ g Arsensäure, 60 g conc. Schwefelsäure, 70 g Glycerin und 30 g *p*-Amidodimethylanilin werden vorsichtig am Rückflusskühler bis zum Eintritt der Reaction erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit noch ca. 3 Stunden in mässigem Sieden erhalten, dann mit Wasser verdünnt und längere Zeit stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat im Scheidetrichter mit Natronlauge schwach übersättigt, wobei sich das Dimethylamidochinolin als Oel abscheidet. Letzteres wird mit Aether gut ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mittels Aetzkalis sorgfältig getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Dimethylamidochinolin als ein dickes, braunes Oel, welches im Wasserstoffstrome destillirt wird. Das Dimethylamidochinolin erstarrt in der Vorlage bald zu einer buttergelben krystallinischen Masse. Ausbeute 25 g.

Analyse: Ber. Procente: N 16.28.
Gef. » » 16.49.

6. Metanitrochinolin.

58 g Arsensäure, 120 g conc. Schwefelsäure, 120 g Glycerin und 56⅓ g Metanitranilin werden am Rückflusskühler langsam bis zum Eintritt der Reaction erhitzt und nach Beendigung derselben noch ca. 3 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Hierauf verdünnt man den Kolbeninhalt stark mit Wasser und lässt bis zum andern Morgen stehen. Der Niederschlag wird alsdann abfiltrirt und das Filtrat nach und nach vorsichtig mit verdünnter Natronlauge versetzt, wobei

man die ersten Trübungen entfernt. Die ganze Flüssigkeit verwandelt sich hierbei in einen bräunlichen Krystallbrei. Die Krystalle resp. der Niederschlag werden abfiltrirt und in alkoholischer Lösung einige Stunden mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat wird mit Wasser bis zur milchigen Trübung versetzt, worauf ein Gemenge von Phenantrolin und Metanitrochinolin auskrystallisirt. Das Metanitrochinolin wird vom Phenantrolin mittels kalten Petroläthers getrennt.

Analyse: Ber. Procente: C 62.07, H 3.45, N 16.10.
Gef. » » 52.38, » 3.57, » 16.39.

Wendet man statt Metanitranilin Metaphenylendiamin an, so erhält man als Reactionsproduct nur Phenantrolin.

7. Metadimethylamidochinolin.

31½ g Arsensäure, 60 g conc. Schwefelsäure, 70 g Glycerin und 30 g Metaamidodimethylanilin werden am Rückflusskühler auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaction vorsichtig erhitzt. Nach Beendigung derselben erhält man die Flüssigkeit, welche bald eine tiefgelbe Färbung zeigt, noch ca. 3 Stunden in ganz mässigem Sieden, verdünnt hierauf mit Wasser und lässt längere Zeit stehen. Alsdann bringt man die Flüssigkeit, nachdem eine etwaige Trübung abfiltrirt ist, in einen geräumigen Scheidetrichter und übersättigt schwach mit Natronlauge, wobei sich das Metadimethylamidochinolin als gelbes Oel ausscheidet. Dieses Oel wird mit Aether einige Male ausgeschüttelt und die ätherische Lösung gut mit Aetzkali getrocknet. Der Aether wird abdestillirt und das hinterbleibende Oel im Wasserstoffstrome destillirt. Das Metadimethylamidochinolin beginnt bei 290° überzugehen und siedet constant bei 310°.

Das Metadimethylamidochinolin ist ein gelbes Oel, welches nicht fest wird und sich beim Aufbewahren dunkelgrün färbt. Es färbt selbst in verdünntester alkoholischer oder ätherischer Lösung intensiv gelbgrün. Ausbeute wie bei der Para-Verbindung.

8. Parachinolinsulfosäure.

38 g Arsensäure, 80 g conc. Schwefelsäure, 90 g Glycerin und 50 g gut getrocknete Sulfanilsäure werden auf dem Sandbade am Rückflusskühler bis zum Eintritt der Reaction erhitzt und nach Beendigung derselben noch ca. 5 Stunden im Sieden erhalten. Hierauf verdünnt man den Kolbeninhalt mit Wasser, lässt längere Zeit stehen und filtrirt. Das Filtrat wird mit Bariumcarbonat neutralisirt, hierauf das Bariumsulfat und -carbonat abfiltrirt und die erhaltene Lösung von chinolinsulfosaurem Baryum durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Die von der Thierkohle abfiltrirte Flüssigkeit wird nun durch Eindampfen concentrirt, das Barium mittels verdünnter Schwefelsäure gefällt und das abgeschiedene Bariumsulfat abfiltrirt. Da sie leicht

übersättigte Lösungen bildet, krystallisirt die Chinolinsulfosäure oft erst nach längerem Stehen aus.

Analyse: Ber. Procente: S 15.31.
Gef. » » 15.05.

9. β-Naphtochinolin.

100 g Arsensäure, 200 g conc. Schwefelsäure, 215 g Glycerin und 100 g käufliches β-Naphtylamin werden auf dem Oelbade am Rückflusskühler langsam bis zum Eintritt der Reaction erhitzt. Die Heftigkeit der Reaction mässigt man nöthigenfalls durch Herausheben des Kolbens aus dem Oelbade und erhält die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction noch ca. 4 Stunden in mässigem Sieden, wobei man zweckmässig die Temperatur zuletzt etwas mässigt. Man verdünnt hierauf stark mit Wasser, lässt längere Zeit stehen und filtrirt den Niederschlag ab; alsdann versetzt man langsam mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Das Naphtochinolin scheidet sich hierbei als Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Den fast reinen Niederschlag des Naphtochinolins kocht man zwecks völliger Reinigung in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Thierkohle, filtrirt und versetzt entweder die alkoholische Lösung mit Wasser oder lässt diese Lösung in Wasser eintropfen, worauf das Naphtochinolin sich krystallinisch abscheidet, oder man fällt es durch Einleiten von Salzsäuregas in seine alkoholische Lösung als salzsaures Naphtochinolin. Ausbeute 92—93 g vom Schmp. 93.5°.

Analyse: Ber. Procente: C 87.15, H 5.03, N 7.82.
Gef. » » 86.98, » 5.30, » 7.67.

10. β-Anthrachinolin.

26½ g Arsensäure, 60 g conc. Schwefelsäure, 70 g Glycerin und 36 g β-Anthramin werden auf dem Oelbade langsam bis zum Eintritt der Reaction erhitzt, wobei man die Heftigkeit der Reaction möglichst mässigt. Nach Beendigung der Reaction erhält man die Flüssigkeit noch ca. 4 Stunden im Sieden, verdünnt mit Wasser und lässt längere Zeit stehen, worauf man filtrirt und weiter wie beim Naphtochinolin verfährt.

11. Dioxy-β-anthrachinolin (Alizarinblau).

In einem ca. 2 L fassenden Kolben werden 17 g Arsensäure in 150 g conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Abkühlen zu der klaren Lösung 45 g Glycerin gebracht und gut durcheinander geschüttelt. Hierauf bringt man in den Kolben nach und nach 30 g gut getrocknetes, gepulvertes β-Amidoalizarin unter sorgfältigem Umschütteln, wobei zum Schluss die ganze Masse zu

einem röthlichen festen Brei erstarrt. Man erwärmt nun im Oelbade am Rückflusskühler langsam bis 105° und hält auf dieser Temperatur, bis der feste Brei sich allmählich erweicht. Der weiche Brei wird nun nochmals gut durcheinander geschüttelt und dann langsam bis ca. 110° erhitzt. Die Reaction beginnt bei 108° und verläuft gelinde und gleichmässig. Nach Beendigung der ersten lebhafteren Reaction, während welcher der Brei in eine dunkelrothe Flüssigkeit übergeht, lässt man den Kolbeninhalt noch einige Zeit bei 110°, bis die Reaction aufgehört hat, und giesst die ganze Flüssigkeit in kaltes Wasser. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltrirt, mehrere Male gut mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und mittels Heisswassertrichters filtrirt. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich das schwefelsaure Alizarinblau bald als schwerer brauner Niederschlag ab. Dieser wird abfiltrirt und anhaltend bis zur neutralen Reaction gewaschen. Hierbei wird das schwefelsaure Blau zersetzt, und es hinterbleibt das freie Alizarinblau auf dem Filter als blauer Teig. Dieses rohe Alizarinblau kann nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt werden und zeigt schon nach einmaliger Krystallisation den Schmelzpunkt 270°.

Lässt man in gleicher Weise Arsensäure, conc. Schwefelsäure und Glycerin auf α-Amidoalizarin einwirken und giesst nach Beendigung der Reaction die Flüssigkeit in kaltes Wasser und kocht den Niederschlag wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure aus, so erhält man eine tief rothbraune Lösung, welche auf Zusatz von Ammoniak einen violetten Körper abscheidet, welcher in Ammoniak auch beim Kochen unlöslich ist; auf Zusatz von Aetzalkalien erhält man einen grünen Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit smaragdgrüner Farbe löst und beim Erkalten in grünen Flocken wieder ausfällt. Ob hier die dem Alizarinblau entsprechende α-Verbindung vorliegt, muss erst die weitere Untersuchung feststellen.

Rostock, den 6. März 1896.

122. A. Michaelis und K. Luxembourg: Ueber anorganische Derivate der secundären aliphatischen Amine.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. März.)

In unserer ersten Mittheilung [1]) haben wir angegeben, dass die secundären aliphatischen Amine nicht allein mit den Chloriden des Schwefels, sondern auch mit anderen anorganischen Chloriden reagiren und sehr wohl charakterisirte Umsetzungsproducte liefern. Wir haben jetzt weiter festgestellt, dass sich auf diese Weise Repräsentanten fast aller Reihen des periodischen Systems an Stelle des Iminwasserstoffs einführen lassen.

Die bis jetzt gewöhnlich in die organischen Verbindungen eingeführten Radicale, wie OH, SH, NH_2, NO_2, NO, $SO_2 . OH$ u. s. w., sind entweder bei der Untersuchung natürlicher organischer Körper, oder an der Hand der Typen- und Radicaltheorie oder zufällig aufgefunden worden. Wir sind der Ansicht, dass man jetzt mit Hülfe des periodischen Systems an die Aufgabe herantreten kann, systematisch alle solche anorganischen Radicale aufzufinden. In welchem Sinne wir dies verstehen, wollen wir im Nachfolgenden an den Derivaten der secundären Amine erläutern, wobei die zahlreich erhaltenen neuen Verbindungen hier nur vorläufig und ohne ihre Abkömmlinge beschrieben werden sollen.

Von den Elementen der siebenten Reihe des periodischen Systems sind die Halogene schon seit längerer Zeit in die secundären Amine eingeführt worden, indem die Verbindungen $(C_3H_7)_2NCl$, $(C_4H_9)_2NCl$, $(C_2H_5)_2NJ$ erhalten wurden. Es fehlen hier noch die Jodidchloride sowie die Jodoso- und Jodoverbindungen $(C_2H_5)_2NJCl_2$, $(C_2H_5)_2NJO$ u. s. w., die wahrscheinlich ebenfalls dargestellt werden können.

Auch die Elemente der sechsten Reihe lassen sich in die Amine einführen. Verbindungen von der Zusammensetzung $(C_2H_5)_2N.OH$ sind substituirte Hydroxylamine; die Anhydride derselben $(C_2H_5)_2N.O.N(C_2H_5)_2$ sind wie diese selbst noch nicht bekannt, dagegen die entsprechenden Sulfide und Disulfide kürzlich von uns erhalten [2]). Ebenso sind die Radicale der Schwefelsäure und des Sulfurylchlorides in die Amine eingeführt, indem z. B. die Verbindungen $(C_2H_5)_2N.SO_2OH$ und $(C_2H_5)_2N.SO_2Cl$ erhalten wurden (Behrend).

---

[1]) Diese Berichte 28, 1013.

[2]) Diese Berichte 28, 165, 1013; F. Lengfeld und J. Stieglitz, das. S. 575. Die Thio- und Dithioverbindungen der aliphatischen Amine, sowie die des Tetrahydrochinolins sind eingehend von einem meiner Schüler, Hrn. Dr. Schultz, untersucht und in dessen Dissertation veröffentlicht. Michaelis.

Von den Elementen der fünften Reihe ist es besonders der Stickstoff, der sich leicht in Form der Radicale NO, NO_2, NH_2 an Stelle des Iminwasserstoffatoms einführen lässt. Wir haben gefunden, dass sich dieses Wasserstoffatom auch durch phosphor- und arsenhaltige Radicale leicht ersetzen lässt, während dieses mit den entsprechenden antimon- und wismuthhaltigen Radicalen bis jetzt nicht gelungen ist.

1. Die *N*-Chlorphosphine der aliphatischen secundären Amine[1]), $R_2N.PCl_2$.

Diese Verbindungen, welche in der Stickstoff-Phosphorreihe die Stelle der Hydrazine zu vertreten scheinen, werden leicht erhalten, indem man auf 2 Mol. des Amins 1 Mol. Phosphortrichlorid einwirken lässt.

$$2\,R_2NH + PCl_3 = R_2N.PCl_2 + R_2NH_2Cl.$$

Man wendet zweckmässig keine zu grossen Mengen des Anilins an, etwa 10 g und lässt diese unter zeitweiliger Abkühlung zu etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid (welche in einem Reagenzglase enthalten ist) hinzutropfen. Die breiige Masse wird mit einem Glasstab so lange durchgearbeitet, bis sie vollständig gleichförmig geworden ist und dann mit trockenem Aether in ein Kölbchen gespült. Man filtrirt alsdann nach ein- bis zweistündigem Stehen möglichst rasch oder giesst klar ab, wäscht mit Aether nach und entfernt diesen vom meist trüben Filtrat durch Destillation aus dem Wasserbad. Die hinterbleibende Flüssigkeit wird dann im luftverdünnten Raum fractionirt destillirt.

Die Chlorphosphine bilden im Allgemeinen an der Luft rauchende, stechend riechende, farblose Flüssigkeiten, die in Wasser untersinken und allmählich von demselben zersetzt werden.

Diäthylaminchlorphosphin, $(C_2H_5)_2N.PCl_2$. Wasserhelle, bei 189° unter gewöhnlichem Druck, bei 72—75° unter 14 mm Druck siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1.196 bei 15°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.80, P 17.81, N 8.04.
Gef. » » 41.08, » 17.68, » 8.11.

Diisobutylaminchlorphosphin, $(C_4H_9)_2N.PCl_2$. Bei gewöhnlicher Temperatur feste krystallinische Masse, welche bei 37—38° schmilzt und unter 16 mm Druck bei 115—117° siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 30.87, P 13.47.
Gef. » » 30.79, » 13.15.

Piperidinchlorphosphin, $C_5H_{10}N.PCl_2$. Farblose bei 94—95° unter 10 mm Druck siedende Flüssigkeit.

Analyse: Ber. Procente: Cl 38.17.
Gef. » » 38.36.

---

[1]) Diese Verbindungen werden von Hrn. Schallhorn eingehend untersucht.

2. *N*-Oxychlorphosphine [1]), $R_2N.POCl_2$.

Die Oxychlorphosphine dieser Reihe entstehen in derselben Weise wie die Chlorphosphine, indem man statt des Phosphortrichlorids Phosphoroxychlorid anwendet. Man verfährt in der Weise, dass man zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol. des Amins (in beliebiger Menge) gleichfalls mit Aether verdünntes Phosphoroxychlorid unter Abkühlung einwirken lässt, nach einstündigem Stehen filtrirt und die ätherische Lösung mit Wasser im Scheidetrichter schüttelt, um durchgelaufenes salzsaures Salz und überschüssiges Phosphoroxychlorid zu entfernen. Die Lösung wird dann mit Potasche getrocknet, der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand entweder im luftverdünnten Raum destillirt, oder, wenn fest, aus Alkohol umkrystallisirt.

Die *N*-Oxychlorphosphine der secundären aliphatischen Amine sind an der Luft vollkommen beständige Körper, die von Wasser erst bei längerem Kochen, von Alkohol nicht zersetzt werden. Sie haben alle einen aromatischen, entweder an Campher oder an Pfeffer erinnernden Geruch. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat oder Natriumphenolat lassen sich leicht Ester durch Einwirkung von aromatischen Aminen tertiäre *N*-Phosphinoxyde, sowie mit Phenylhydrazin entsprechende, schön krystallisirende Hydrazide erhalten.

In der aromatischen Reihe ist bei den secundären Aminen nur vom Diphenylamin [2]) ein *N*-Oxychlorphosphin bekannt $(C_6H_5)_2N.POCl_2$, das nur durch Erhitzen von Diphenylamin mit Phosphoroxychlorid unter Druck zu erhalten ist und in seinen Eigenschaften den *N*-Oxychlorphosphinen der aliphatischen Reihe ganz entspricht. Die leicht zu erhaltenden *N*-Oxychlorphosphine der primären aromatischen Amine sind dagegen viel unbeständiger, indem sie schon durch feuchte Luft allmählich, durch Wasser schnell zersetzt werden.

Diäthylaminoxychlorphosphin, $(C_2H_5)_2N.POCl_2$. Farblose, campherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 100° unter 15 mm Druck siedet.

Analyse: Ber. Procente: N 7.40, P 16.48, Cl 37.00.
Gef. » » 7.33, » 16.06, » 37.20.

Dipropylaminoxychlorphosphin, $(C_3H_7)_2N.POCl_2$. Farblose, pfefferartig riechende Flüssigkeit. Schmp. 170° unter 80 mm Druck. Spec. Gew. 1.1799 bei 13°, Brechungsindex 1.4653.

Analyse: Ber. Procente: C 33.03, H 6.42, P 14.22, N 6.42.
Gef. » » 33.17, » 6.69, » 14.05, » 6.81.

Diisobutylaminoxychlorphosphin, $(iC_4H_9)_2N.POCl_2$. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen flachen Nadeln

[1]) Diese Verbindungen sind von Hrn. Gmeiner eingehend untersucht.
[2]) P. Otto, diese Berichte 28, 613.

oder bei langsamem Verdunsten in farblosen dicken Krystallen. Sie schmilzt bei 54° und ist im luftverdünntem Raum unzersetzt destillirbar. Der Geruch ist durchdringend campherartig.

Analyse: Ber. Procente: C 39.01, H 7.32, P 12.60, Cl 28.36, N 5.69.
Gef. » » 39.21, » 7.54, » 12.86, » 28.74, » 5.42.

Diamylaminoxychlorphosphin, $(C_5H_{11})_2N.POCl_2$. Farblose, dickliche, ölige Flüssigkeit, von nur schwachem Geruch. Sdp. 150° unter 12 mm Druck. Spec. Gew. 1.0804 bei 13°.

Analyse: Ber. Procente: C 43.79, H 8.03, P 11.31, N 5.11.
Gef. » » 43.50, » 7.97, » 11.04, » 5.48.

3. *N*-Sulfochlorphosphine[1]), $R_2N.PSCl_2$.

Diese sehr beständigen Verbindungen wurden erhalten, indem man 1 Mol. Phosphorsulfochlorid zu 2 Mol. des Amins ohne Verdünnung und Abkühlung hinzutropfen lässt, die breiige Masse noch im Oelbad kurze Zeit auf 100—120° erhitzt, nach dem Erkalten Wasser hinzusetzt und nun das Sulfochlorphosphin vermittelst eines kräftigen Dampfstromes überdestillirt.

Die Sulfochlorphosphine sind theils flüssige, theils feste Körper, die von Wasser in keiner Weise angegriffen werden und mit Wasserdampf oder im luftverdünntem Raum unzersetzt destillirbar sind. Sie haben einen stark campherartigen Geruch und lassen sich wie die Oxychlorphosphine in Ester, tertiäre *N*-Phosphinsulfide, Hydrazide u. s. w. überführen.

Diäthylaminsulfochlorphosphin, $(C_2H_5)_2N.PSCl_2$. Farblose, intensiv nach Campher riechende Flüssigkeit, die bei 100° unter 15 mm Druck siedet. Spec. Gew. 1.105 bei 15°.

Analyse: Ber. Procente: C 23.3, H 4.85, N 6.79, Cl 34.46.
Gef. » » 23.4, » 5.17, » 7.20, » 34.44.

Dipropylaminsulfochlorphosphin, $(C_3H_7)_2N.PSCl_2$. Farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Sdp. 132—134° unter 15 mm Druck. Spec. Gew. 1.077 bei 15°.

Analyse: Ber. Procente: C 32.47, H 5.98, N 5.98, Cl 30.34, S 13.67, P 13.24.
Gef. » » 31.63, » 5.81, » 6.46, » 29.88, » 13.97, » 13.17.

Diisobutylaminsulfochlorphosphin, $(iC_4H_9)_2N.PSCl_2$. Weisse Blättchen die bei 36° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in kaltem Eisessig schwerer löslich sind und am besten aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden. Die Verbindung siedet unter 10 mm Druck bei 150°. Das Destillat ist flüssig und erstarrt erst allmählich.

Analyse: Ber. Procente: N 5.72, P 11.83, S 12.21, Cl 27.10.
Gef. » » 5.81, » 11.80, » 11.77, » 26.93.

[1]) Diese Verbindungen sind von Hrn. Hülsberg eingehend untersucht.

Diamylamin-sulfochlorphosphin, $(C_5H_{11})_2N.PSCl_2$.

Goldgelbe ölige Flüssigkeit, die zwischen 160 und 163° bei 10 mm Druck siedet. Spec. Gew. 1.0288 bei 15°.

Analyse: Ber. Procente: C 41.37, H 7.58, N 4.82, Cl 24.48.
Gef. » » 41.69, » 6.70, » 4.76, » 24.47.

4. *N*-Chlorarsine der secundären aliphatischen Amine, $R_2N.AsCl_2$.

Die Chlorarsine werden ganz entsprechend den Chlorphosphinen dargestellt und verhalten sich ähnlich wie diese. Wir haben bis jetzt näher untersucht das

Diisobutylaminchlorarsin, $(iC_4H_9)_2N.AsCl_2$.

Farblose Krystallmasse, die bei 125° unter 15 mm Druck siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 25.91.
Gef. » » 26.19.

Von den Elementen der vierten Gruppe kommt das Anfangsglied, der Kohlenstoff, hier nicht in Betracht. Wir haben daher das zweite Element, das Silicium in die Amine einzuführen gesucht. Es gelingt dies sehr leicht vermittelst des Siliciumtetrachlorids, $SiCl_4$, indem der Rest $SiCl_3$ für das Iminwasserstoffatom eintritt.

5. *N*-Chlorsilicine der aliphatischen secundären Amine, $R_2N.SiCl_3$.

Von dieser Reihe ist bis jetzt dargestellt das

Diäthylaminchlorsilicin, $(C_2H_5)_2N.SiCl_3$. Diäthylamin wirkt auf Siliciumtetrachlorid ziemlich heftig ein. Die unter Anwendung von 2 Mol. Amin und 1 Mol. des Chlorides erhaltene ziemlich harte Masse wird, wie bei den Chlorphosphinen angegeben, mit Aether in einen Kolben gespült, vom Filtrat der Aether abdestillirt und der Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen.

Die Verbindung bildet eine farblose, an der Luft rauchende, leicht bewegliche und stechend riechende Flüssigkeit, die bei 104° unter 80 mm Druck siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 51.58.
Gef. » » 51.24.

Diisobutylaminchlorsilicin, $(iC_4H_9)_2N.SiCl_3$. Farblose Flüssigkeit, welche unter 30 mm Druck bei 120 bis 124° siedet. An der Luft wird sie sehr leicht trüb und scheidet eine feste gallertartige Masse ab. In Wasser sinkt die Verbindung unter und zersetzt sich allmählich, indem klare Lösung eintritt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.60.
Gef. » » 40.35, 40.00.

Von den Elementen der dritten Gruppe lässt sich das Anfangsglied, das Bor, leicht in die secundären Amine einführen, und zwar vermittelst des Bortrichlorides, indem die Chlorborine entstehen.

6. *N*-Chlorborine der aliphatischen secundären Amine[1]), $R_2N.BCl_2$.

Diese Verbindungen werden erhalten, indem man in ein geräumiges Kölbchen 10 bis 15 g Chlorbor destillirt und unter guter Kühlung und sehr allmählich die entsprechende Menge des Amins hinzufügt. Alsdann verfährt man weiter wie bei den Chlorphosphinen angegeben. Die Chlorborine sind farblose, leicht gelb werdende Flüssigkeiten, welche die Bunsenflamme intensiv grün färben. Die Anfangsglieder rauchen stark an der Luft, die höheren Homologen nicht mehr. In Wasser gegossen werden sie sofort, jedoch ohne Zischen, wie dies bei dem Phenylchlorborin $C_6H_5BCl_2$ der Fall ist, zersetzt. Es entsteht dabei einerseits salzsaures Amin und Borsäure, anderseits eine feste, flockig-krystallinische Substanz, die in kaltem Wasser schwer, in Aether leicht löslich ist und noch der näheren Untersuchung bedarf.

Diäthylaminchlorborin, $(C_2H_5)_2N.BCl_2$. Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 140—144° unzersetzt siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 46.01.
Gef. » » 45.32.

Dipropylaminchlorborin, $(C_3H_7)_2N.BCl_2$. Dieses Chlorburin lässt sich am leichtesten in grösserer Menge erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter 45 mm Druck bei 99° siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 39.01.
Gef. » » 38.80.

Diisobutylaminchlorborin, $(iC_4H_9)_2N.BCl_2$. Farblose oder gelbliche, an der Luft nicht mehr rauchende Flüssigkeit, welche unter 17 mm Druck bei 92—95° siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 33.81.
Gef. » » 34.00, 33.68.

Die Elemente der zweiten und ersten Reihe enthalten ausschliesslich Metalle. Von diesen kann man auch einige, wenn auch schwer in die aliphatischen secundären Amine substituiren. Unsere diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Es lassen sich also in der That Glieder von fast allen Reihen des periodischen Systems für den Iminwasserstoff einführen und die früher fast allein bekannten Nitrosamise bilden nur eine Körperklasse unter zahlreichen anderen.

Rostock, den 6. März 1896.

---

[1]) Diese Verbindungen werden von Hr. Hillringhaus näher untersucht.

123. A. Michaelis und E. Silberstein: Ueber Oxyphosphazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. März.)

P. Otto[1]) beobachtete zuerst, dass beim Erhitzen des durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 2 Mol. salzsauren *p*-Chloranilins gebildeten Masse, welche das secundäre *N*-Oxychlorphosphin des *p*-Chloranilins enthielt, unter reichlicher Salzsäureentwicklung ein Körper entstand, der die Zusammensetzung $C_6H_4Cl.N:PO.NHC_6H_4Cl$ besass, also eine Oxyphosphazoverbindung darstellte. Da Michaelis und Schulze[2]) bei der Untersuchung der Oxychlorphosphine des Anilins und Toluidins die Bildung derartiger Körper nicht beobachtet hatten, so schien es zunächst so, als ob Oxyphosphazoverbindungen am leichtesten von durch elektronegative Radicale substituirten aromatischen Aminen zu erhalten seien. Wir untersuchten deshalb zunächst die isomeren Chlor- und Bromaniline in dieser Richtung, fanden jedoch im Laufe der Untersuchung, dass sich ebenso leicht wie die Oxyphosphazoverbindungen dieser Amine auch die des Anilins und Toluidins erhalten lassen. Es ergab sich, dass die Oxyphosphazoverbindungen entstehen:

1. durch Erhitzen der secundären *N*-Oxychlorphosphine unter Abspaltung von Salzsäure. Erhitzt man z. B. das Dianilin-*N*-oxychlorphosphin im Reagensglas, so schmilzt dasselbe zunächst, dann entwickelt sich bei stärkerem Erhitzen Salzsäure und zuletzt erstarrt die ganze Masse zu dem hochschmelzenden Oxyphosphazobenzolanilid:

$$(C_6H_5NH)_2POCl = C_6H_5N:PO.NHC_6H_5 + HCl.$$

2. Durch Erhitzen der tertiären *N*-Phosphinoxyde oder der Aminderivate der Orthophosphorsäure unter Abspaltung des betreffenden Amins. Das Orthophosphorsäureanilid, $(C_6H_5NH)_3PO$ zerfällt z. B. so geradeauf in Oxyphosphazobenzolanilid und Anilin:

$$(C_6H_5NH)_3PO = C_6H_5NH.PO:NC_6H_5 + NH_2C_6H_5.$$

3. Durch Erhitzen von 2 Mol. des primären aromatischen Amins mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid unter Zusatz von Xylol als Verdünnungsmittel. Dies ist die zweckmässigste Methode, deren Einzelheiten weiter unten angegeben werden.

Die Oxyphosphazoverbindungen sind entweder in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche, oder wenn sie hoch methylirt sind, sehr schwer lösliche Körper von hohem Schmelzpunkt. Von Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren oder Alkalien werden sie bei gewöhnlichem Druck nicht verändert. In alkoholischem Natriumalkoholat

---

[1]) Diese Berichte 28, 619. [2]) Diese Berichte 26, 2937; 27, 2572.

oder in Phenol sind sie leicht löslich, indem Alkohol bezw. Phenol addirt wird.

Oxyphosphazobenzolanilid, $C_6H_5N:PO.NHC_6H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 2 Mol. fein gepulvertes salzsaures Anilin mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid[1]) und soviel Steinkohlentheer-Xylol versetzt, dass die Masse dickflüssig wird. Diese Mischung wird am Rückflusskühler zuerst 15 Stunden auf 120° und dann so lange auf 150° erhitzt, bis der ölig gewordene Kolbeninhalt vollkommen in eine weisslich-grüne, krümliche Masse übergegangen ist. Diese wird in einer offenen Schale mit Wasser mehrere Stunden erhitzt, um das zugesetzte Xylol zu verjagen, überschüssiges salzsaures Salz zu lösen und eventuell gebildetes primäres *N*-Oxychlorphosphin zu zersetzen. Das resultirende weissgrüne Pulver wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und dann am Rückflusskühler zweimal längere Zeit mit Alkohol und einmal mit Aether ausgekocht, bis die ablaufende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint.

Das Oxyphosphazobenzolanilid hinterbleibt alsdann als blendend weisses Pulver, das folgende Zahlen bei der Analyse gab:

Analyse: Ber. Procente: C 62.60, N 12.17, P 13.47.
Gef. » » 62.94, 62.22, » 12.62, 12.17, » 13.20.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs ist in der gewöhnlichen Weise durch Verbrennung mit Kupferoxyd oder Bleichromat nicht ausführbar; es wurden so bis 30 pCt. Kohlenstoff zu wenig gefunden, wahrscheinlich dadurch, dass die gebildete Phosphorsäure Kohlenstoff umhüllte[2]). Dagegen erhält man sehr gute Resultate durch Oxydation des Kohlenstoffs auf nassem Wege mit Chromsäure und Schwefelsäure nach dem Verfahren von Messinger[3]), das daher bei der Untersuchung der nachfolgend beschriebenen Verbindungen fast ausschliesslich angewandt wurde und dessen Zuverlässigkeit und Sicherheit wir hier besonders hervorheben möchten.

Die Bildung des Oxyphosphazobenzolanilids erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_6H_5NH_2, HCl + POCl_3 = C_6H_5N:PO.NHC_6H_5 + 5HCl.$$

[1]) Das Phosphoroxychlorid muss vollkommen rein sein und darf nicht, wie dies häufig vorkommt, von seiner Gewinnung als Nebenproduct her, Thionylchlorid, Benzoylchlorid u. s. w. auch in sehr kleinen Mengen enthalten. Am besten stellt man dasselbe aus Phosphortrichlorid und chlorsaurem Kalium nach der Methode von Derwin her.

[2]) Diese Schwerverbrennlichkeit ist vielen Phosphorstickstoffverbindungen eigenthümlich. J. E. Gilpin (diese Berichte 28, 2212, Anmerk. 1) sagt z. B. in seiner Dissertation, Baltimore 1892 »this substance, containing carbon, nitrogen and phosphorous, so that the carbon could not be determined quantitatively in these substances«.

[3]) Diese Berichte 21, 2910; 23, 1756.

Man kann also durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Anilin oder salzsaures Anilin nicht weniger als vier verschiedene Phosphorstickstoffverbindungen erhalten. Das erste Einwirkungsproduct ist immer das primäre *N*-Oxychlorphosphin, $C_6H_5NH.POCl_2$, dann folgt die secundäre Verbindung $(C_6H_5NH)_2POCl$, an welche sich das tertiäre Phosphinoxyd $(C_6H_5NH)_3PO$ anschliesst und das Endproduct ist in allen Fällen das Oxyphosphazobenzolanilid.

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nach dem beschriebenen Verfahren eine sehr gute: es wurden z. B. aus 250 g salzsaurem Anilin und 150 g Phosphoroxychlorid 210 g Oxyphosphazobenzolanilid erhalten, während die berechnete Menge 225 g betragen würde (90 pCt.).

Das Oxyphosphazobenzolanilid bildet ein sandartiges, feines, blendend weisses Pulver, welches (unter Benutzung eines mit Stickstoff gefüllten Normalthermometers) bei 357° zu einem gelblichen Oele schmilzt. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, äusserst beständig und wird bei gewöhnlichem Druck weder von concentrirter Salzsäure, noch von heissen Alkalilösungen verändert. Ebensowenig reagirt trocknes Salzsäuregas bei gleichzeitiger Erwärmung auf 150°. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung leicht beim Erwärmen unter Bildung von Anilin und Phosphorsäure, ebenso Salzsäure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr. Theilweise zersetzt wird sie durch Erhitzen mit Anilin und Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, indem sich phosphorsaures Anilin bildet.

Erhitzt man das Oxyphosphazobenzolanilid ferner längere Zeit mit Eisessig, so geht es vollkommen in Lösung, indem unter Aufnahme von Wasser Trianilin-*N*-phosphinoxyd $(C_6H_5NH)_3PO$, Phosphorsäure und Anilin entstehen:

$$2C_6H_5N:PO.NHC_6H_5 + 3H_2O = PO(NHC_6H_5)_3 + H_3PO_4 + C_6H_5NH_2.$$

Durch gelindes Erwärmen mit überschüssigem Anilin entsteht ferner das Trianilin-*N*-phosphinoxyd, welches sich, wie schon angegeben, bei stärkerem Erhitzen wieder in Oxyphosphazobenzolanilid und Anilin spaltet.

Oxyphosphazobenzolanilid und Natriumalkoholat.

Zu einer concentrirten Lösung von Natrium in absolutem Alkohol wurde allmählich so viel Oxyphosphazobenzolanilid hinzugefügt, als sich beim schwachen Erwärmen löste und die Lösung dann in viel kaltes Wasser gegossen. Es schied sich alsbald eine weisse Masse aus, welche abgesaugt, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{26}H_{26}N_4P_2O_3$.

Analyse:	Ber. Procente:	C 61.66,		N 11.06,		P 12.25.
	Gef. »	» 61.43,	61.45,	» 11.40,	11.27,	» 11.95.

Danach ist die Verbindung durch Anlagerung von 1 Mol. Alkohol zu 2 Mol. Oxyphosphazobenzolanilid entstanden:

$$C_{26}H_{28}N_4P_2O_5 = 2C_6H_5N:PO.NHC_6H_5 + C_2H_5.OH.$$

Die Constitution derselben ist, entsprechend dem unten Angegebenen, wahrscheinlich:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}PO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\\PO(NHC_6H_5)_2\end{matrix}.$$

Die Verbindung krystallisirt in glänzenden kleinen Schuppen vom Schmelzpunkt 220°. Sie ist in Alkohol und in Eisessig löslich, in Aether und in Wasser unlöslich. Von verdünnten Säuren und Akalien wird sie nicht verändert.

Oxyphosphazobenzolanilid und Phenol.

Zu etwa 30 g wasserfreiem Phenol, welche im Oelbad auf 140° erhitzt waren, wurden in 3—4 Portionen allmählich 10 g Oxyphosphazobenzolanilid hinzugefügt und das Erhitzen noch etwa 1 Stunde lang fortgesetzt. Das erhaltene gelbe Oel erstarrte beim Erkalten bald. Es wurde wenig Alkohol zu der noch warmen Masse hinzugefügt und der abgeschiedene Krystallbrei abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{30}H_{28}N_4P_2O_3$.

Analyse:	Ber. Procente:	C 64.98,	N 10.10,	P 11.19.
	Gef. »	» 64.59. 64.85,	» 10.35, 10.39,	» 10.92.

Es hatte sich also auch hier zu 2 Mol. des Oxyphosphazobenzolanilids 1 Mol. Phenol addirt:

$$C_{30}H_{28}N_4P_2O_3 = 2C_6H_5N:PO.NHC_6H_5 + C_6H_5OH.$$

Die Constitution dieser Verbindung ist wahrscheinlich analog der Aethylverbindung:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}PO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}\\PO(NHC_6H_5)_2\end{matrix}.$$

Der Körper krystallisirt in schönen silberglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 240° und ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Benzol sehr schwer löslich. Von Alkalien und Säuren wird er nicht verändert.

Lässt man Phenol auf das Oxyphosphazobenzolanilid bei höherer Temperatur einwirken, so erfolgt eine andere Reaction. 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Oxyphospazobenzolanilid wurden über freier Flamme zusammengeschmolzen und, da nach dem Erkalten die Masse noch trübe und undurchsichtig erschien, als ob sich nicht alles Oxyphosphazobenzolanilid in Phenol gelöst hätte (nach nochmaligem Schmelzen) einen Moment zum Sieden erhitzt. Das dann nach dem Erkalten klare glasartige Product wurde in Alkohol gelöst mit Thierkohle entfärbt

und die beim Verdunsten erhaltenen Krystalle aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{17}N_2PO_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 66.60, N 8.64.
Gef. » » 66.36, » 8.72.

Danach hatten sich jetzt gleiche Moleküle Phenol und Oxyphosphazobenzolanilid vereinigt:

$$C_{18}H_{17}N_2PO_2 = C_6H_5N:PO.NHC_6H_5 + C_6H_5OH.$$

Aller Wahrscheinlichkeit nach musste so der Phenylester der secundären Anilin-*N*-phosphinsäure, $(C_6H_5NH)_2PO.OC_6H_5$, entstehen, der bereits früher durch Einwirkung von Phenol auf das Dianilin-*N*-oxychlorphosphin $(C_6H_5NH)_2POCl$ von Michaelis und Schulze erhalten war[1]).

Die Eigenschaften des von uns erhaltenen Körpers stimmten jedoch mit denen dieses Esters nicht überein. Die Verbindung bildete feine weisse verfilzte Nadeln, die bei 165° schmolzen, während der genannte Ester nach Michaelis und Schulze tafelförmige Krystalle vom Schmp. 125° bildet. Dieser Ester zeigt jedoch danach auffallende Aehnlichkeit mit dem Phenylester der primären *N*-Phosphinsäure (Schmp. 129°), der durch zu weit gehende Einwirkung des Phenols auf das secundäre *N*-Oxychlorphosphin entstanden sein konnte:

$$(C_6H_5NH)_2POCl + 2\,C_6H_5OH = C_6H_5NHPO(OC_6H_5)_2 + C_6H_5NH_2, HCl.$$

Da auch die Procentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff beider Ester nahezu übereinstimmen und die unterscheidende Stickstoffbestimmung früher nicht ausgeführt war, so haben wir die Einwirkung des Phenols auf das secundäre Anilin-*N*-oxychlorphosphin wiederholt.

Zur Darstellung des genannten *N*-Oxychlorphosphins $(C_6H_5NH)_2POCl$ haben wir die frühere Methode etwas abgeändert und so statt einer Ausbeute von 15 pCt. eine solche von 60—70 pCt. erhalten. Wir verfuhren folgendermaassen: 2 Mol. trockenes, fein gepulvertes, salzsaures Anilin wurden mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid und einem diesem gleichen Volum Xylol versetzt und die breiförmige Masse zuerst 40 Stunden auf dem Wasserbad und dann noch so lange im Oelbad auf 150° erhitzt, bis ein klares, hellgelbes Oel entstanden war. Bei weiterem Erhitzen würde eine erneute stürmische Salzsäureentwicklung stattfinden, indem das Oxychlorphosphin in das Oxyphosphazobenzolanilid übergeht. Gelingt es nun, diesen ersten Moment der Umwandlung des Oels in das feste Oxyphosphazobenzolanilid zu beobachten, und giesst man dann den noch heissen Kolbeninhalt schnell in kaltes Wasser, so erhält man beinahe eine theoretische Ausbeute. Man wird aber trotzdem gut thun, diesen Moment nicht

[1]) Diese Berichte **27**, 2572.

abzuwarten, da die Umwandlung sehr schnell vor sich geht und lieber das Oel, sobald sich alles salzsaure Salz gelöst hat, weiter verarbeiten, wobei die Ausbeute immer noch 60—70 pCt. beträgt. Die Masse wird dann mit Wasser ausgekocht, wodurch sie fest werden muss, und der Rückstand, ein beinahe weisses, kaum backendes Pulver aus möglichst wenig heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das so erhaltene secundäre *N*-Oxychlorphosphin des Anilins hatte den richtigen Schmelzpunkt 174°. Bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse wollen wir dem Früheren hinzufügen, dass es sich gut aus heissem Xylol umkrystallisiren lässt, aus dem es sich beim Erkalten in langen feinen Nadeln ausscheidet.

Der Phenylester wurde dargestellt, indem molekulare Mengen völlig wasserfreien Phenols und des secundären *N*-Oxychlorphosphins vorsichtig über der Flamme so lange erhitzt wurden, bis keine Salzsäureentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Die Masse wurde dann mit Alkohol ausgezogen, die Lösung wiederholt mit Thierkohle behandelt und unter Zusatz von Wasser der Krystallisation überlassen. Der ausgeschiedene Aether bildete weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 164—165° und erwies sich in jeder Beziehung mit dem aus Oxyphosphazobenzolanilid erhaltenen identisch. Als Darstellungsmethode ist die aus letztgenanntem Körper als Ausgangspunkt die beste.

Verhalten des Oxyphosphazobenzolanilids beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol u. s. w. unter Druck.

10 g Oxyphosphazobenzolanilid wurden mit etwa dem doppelten Volum Alkohol, Wasser oder verdünnter Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 150° sechs Stunden lang erhitzt. In allen drei Fällen bildete sich derselbe Körper. Wurde Alkohol angewandt, so resultirte eine gelbe klare Lösung, während bei Anwendung von Wasser oder verdünnter Natronlauge bereits im Rohr ein Krystallbrei von dünnen Nadeln enthalten war. Dieser, bezw. die aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten gewonnene Masse wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so die entstandene neue Verbindung rein erhalten.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{20}N_3PO_2$.

Analyse:	Ber. Procente:	C	63.34,		N	12.31,		P 9.10.
	Gef. »	»	63.43,	63.43,	»	12.28,	12.53, 12.21,	» 8.92,

Die obige Formel lässt sich auflösen zu $(C_6H_5NH)_3PO + H_2O$ oder $(C_6H_5N)_3P(OH)_2$. Dass diese Verbindung in der That vorlag, geht daraus hervor, dass sich dieselbe auch aus dem Orthophosphorsäureanilid durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150° bildet.

Die Einwirkung des Wassers u. s. w. auf das Oxyphosphazobenzolanilid war also nach der folgenden Gleichung verlaufen:

$$2\,C_6H_5N:PO.NHC_6H_5 + 4\,H_2O = (C_6H_5NH)_3P(OH)_2 + H_3PO_4 + NH_2C_6H_5.$$

Sowohl Phosphorsäure als Anilin konnten in der Mutterlauge von der Krystallisation des Hydroxyds nachgewiesen werden.

Das Trianilin-*N*-phosphinhydroxyd $(C_6H_6NH)_3P(OH)_2$ oder das Trianilid der Pentahydroxylphosphorsäure $P(OH)_5$ bildet lange, leicht zerbrechliche Nadeln, die bei 217° schmelzen und leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und in Aether sind. Der Körper ist sehr beständig, so dass er weder von verdünnten Säuren, noch von Alkalien angegriffen wird. Er verliert auch, auf 120° erhitzt, kein Wasser und geht bei stärkerem Erhitzen unter gleichzeitiger Abspaltung von Anilin und Wasser in das Oxyphosphazobenzolanilid über.

Wir wollen hier noch anführen, dass das Orthophosphorsäureanilid sich auch mit Anilin zu einer, allerdings wenig beständigen Verbindung vereinigt. Löst man das Anilid in Anilin und kocht die Lösung einige Zeit, so scheiden sich beim Erkalten grosse, prachtvolle, durchsichtige Säulen aus, die bei 180° schmelzen und die Zusammensetzung $(C_6H_5NH)_3PO + C_6H_5NH_2$ besitzen:

Analyse: Ber. Procente: C 69.23, N 13.46.
Gef. » » 69.50, » 13.26.

Die Verbindung wird durch verdünnte Salzsäure sofort, durch Umkrystallisiren aus Alkohol allmählich unter Abspaltung von Anilin in das bei 208° schmelzende Orthophosphorsäureanilid übergeführt.

Auch aus Chlor- und Bromanilinen lassen sich, wie schon im Eingang dieser Abhandlung angeführt ist, Oxyphosphazoverbindungen erhalten.

Oxyphosphazometachlorbenzolchloranilid, $C_6H_4ClN:PO.NHC_6H_4Cl$.

Die Verbindung wird analog dem Oxyphosphazobenzolanilid durch Erhitzen einer Mischung von 2 Mol. fein gepulvertem salzsauren *m*-Chloranilin, 1 Mol. Phosphoroxychlorid und soviel Xylol, dass ein dicker Brei entsteht, erhalten. Zuerst erhitzt man 15 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad auf 120° und dann so lange auf höhere Temperatur, bis der ganze Kolbeninhalt sich in eine feste Masse umgewandelt hat. Die Menge des zugesetzten Xylols darf keine zu grosse sein, da sonst der Kolbeninhalt nicht heiss genug wird. Die erhaltene grüne krümlige Masse wird ebenso wie bei dem Oxyphosphazobenzolanilid angegeben, mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt.

Analyse: Ber. Procente: C 48.32, H 9.40.
Gef. » » 48.70, » 9.73.

Das Oxyphosphazometachlorbenzolchloranilid ist ein blendend weisses sandartiges Pulver, das bei 341° schmilzt, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet.

Oxyphosphazometabrombenzolbromanilid,

$C_6H_4BrN:PO.NHC_6H_4Br$.

Die Verbindung lässt sich ganz analog der vorigen unter Anwendung von *m*-Bromanilin darstellen.

Analyse: Ber. Procente: C 37.11, H 7.21, N 41.24.
Gef. » » 37.54, » 7.26, » 40.90.

Der Körper bildet entweder ein weisses sandartiges Pulver oder bei sehr vorsichtigem Arbeiten feine Kryställchen, die bei 329° schmelzen. Durch Auflösen in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und Ausfällen mit Wasser erhält man eine weisse Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Ester $2\,C_6H_4Br.N:PO.NHC_6H_4Br + C_2H_5OH$ oder

$$C_6H_4BrN\begin{cases} PO<^{NHC_6H_4Br}_{OC_2H_5} \\ PO(NHC_6H_4Br)_2 \end{cases}$$

liefert.

Der Ester bildet kleine, wenig schillernde Blättchen vom Schmp. 203°. Er ist in Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht, in Benzol ziemlich schwer löslich und wird weder von verdünnten Säuren noch Alkalien angegriffen.

Analyse: Ber. Procente: C 37.95, H 6.81.
Gef. » » 38.30, » 6.81.

Auch mit Anilin lässt sich die Oxyphosphazoverbindung leicht vereinigen. 5 g derselben wurden in der doppelten Menge Anilin gelöst und diese Lösung einige Minuten im Sieden erhalten. Die nach dem Erkalten ziemlich feste Masse wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab, dass das gemischte tertiäre *N*-Phosphinoxyd gebildet war:

$$C_6H_4Br.N:PO.NHC_6H_4Br + NH_2C_6H_5 = PO<^{(NHC_6H_4Br)_2}_{NHC_6H_5}.$$

Analyse: Ber. Procente: N 8.73.
Gef. » » 8.88.

Die Verbindung bildet ziemlich lange, dicke glänzende Nadeln, die allmählich an der Luft matter werden und bei 165° schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen spaltet sich die Verbindung wieder in Oxyphosphazometabrombenzolanilid und Anilin.

Oxyphosphazodichlorbenzoldichloranilid, $C_6H_3Cl_2 . N : PO . NHC_6H_3Cl_2$ [1]).

Auch von zweifach chlorirten Anilinen lassen sich leicht Oxyphosphazoverbindungen erhalten. Es wurde in dem Versuch gewöhnliches unsymmetrisches *m*-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$) angewandt, das nach dem Verfahren von Beilstein und Kurbatow [2]) dargestellt war. 2 Mol. des salzsauren Salzes desselben wurden, wie bei den übrigen Oxyphosphazoverbindungen, mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid und Xylol im Oelbad und zwar auf 140—145° erhitzt. Nach etwa zweistündiger Einwirkung war sämmtliches salzsaure Dichloranilin in Lösung gegangen und bei weiterem Erhitzen begann sich nun an der Wandung des Kolbens ein weisslicher fester Körper auszuscheiden, dessen Menge rasch wuchs und schliesslich den ganzen Raum der vorherigen Flüssigkeit einnahm. Die erhaltene harte Masse wurde dann im Mörser zerstossen und durch Ausziehen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt.

Analyse: Ber. Proc.: C 39.13, Cl 38.58.
Gef. » » 39.06, » 38.16.

Die Verbindung ist ebenso unlöslich und schwer schmelzbar wie die übrigen Oxyphosphazoverbindungen, unterscheidet sich jedoch von diesen dadurch, dass sie in heisser wässriger Natronlauge (1 : 5) löslich ist [3]).

Eine Anlagerung von Phenol an die Oxyphosphazoverbindung gelang nur schwierig; die Lösung derselben im Phenol erfolgt bei einer Temperatur von 135° schon in 1—2 Minuten. Das erhaltene ölige Product erstarrte jedoch nicht und schied in Wasser gegossen Dichloranilin ab, während Phosphorsäure in Lösung war. Die Oxyphosphazoverbindung war also durch Phenol vollkommen zersetzt. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es schliesslich, ein Anlagerungsproduct durch 6stündiges sehr allmähliches Erhitzen der Oxyphosphazoverbindung mit Phenol auf 120° zu erhalten. Das Product lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol seidenglänzende Schüppchen, welche der Analyse nach den Phenylester der secundären *N*-Phosphinsäure, $(C_6H_3Cl_2NH)_2PO . OC_6H_5$ darstellen.

[1]) Diese Verbindung wurde von Hrn. W. Heinrici dargestellt und untersucht.

[2]) Ann. d. Chem. 182, 95.

[3]) Uebersättigt man diese Lösung mit Salzsäure, so erhält man einen klebrigen Niederschlag, der durch nochmaliges Auflösen in Alkali und Fällen mit Säure gereinigt ein lockeres Pulver bildet von der Zusammensetzung der secundären Dichloranilin-*N*-Phosphinsäure, $(C_6H_3Cl_2NH)_2PO . OH$. Da jedoch die entsprechende Dibromverbindung und auch die Trichlor- und Tribromverbindungen dieses Verhalten gegen Natronlauge nicht theilen, so ist hier noch eine genauere Untersuchung nöthig.

Analyse: Ber. Procente: C 46.57, Cl 30.73.
Gef. » » 46.69, » 30.60.

Die Oxyphosphazoverbindung hatte also 1 Mol. Phenol addirt:

$$C_6H_3Cl_2N:PO.NHC_6H_3Cl_2 + C_6H_5OH = (C_6H_5Cl_2NH)_2POOC_6H_5.$$

Der Ester schmolz bei 227° und wurde durch siedendes Wasser zersetzt.

Nach Versuchen von B. Aschner lassen sich auch vom Dibrom- und Tribromanilin Oxyphosphazoverbindungen erhalten. Erstere schmilzt bei 335°, letztere überhaupt nicht mehr. Die Oxyphosphazoverbindung des Trichloranilins schmilzt bei 285°. Diese sowie die entsprechende Bromverbindung lösen sich unverändert in heissem Eisessig und scheiden sich beim Erkalten fein krystallinisch aus.

Oxyphosphazoparatoluoltoluid, $CH_3.C_6H_4.N:PO.NHC_6H_4CH_3$.

Die Oxyphosphazoverbindung des *p*-Toluols bildet sich sowohl aus dem von Michaelis und Schulze[1]) dargestellten Di-*p*-toluidin-*N*-Oxychlorphosphin durch Abspaltung von Salzsäure, als auch aus dem von Rudert[2]) dargestellten Tri-*p*-toluidin-*N*-phosphinoxyd durch Abspaltung von Toluidin. Bei der Darstellung aus dem salzsauren Salz muss das Gemisch von 2 Mol. desselben mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid und dem gleichen Volumen Xylol zunächst 15—18 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden, weil bei anfänglich zu hohem Erhitzen ein Zerfall des Salzes in Salzsäure und Toluidin eintritt und sich dann Orthophosphorsäuretoluid bildet. Man erhitzt dann sehr allmählich im Oelbad bis auf 180°, wobei der Kolbeninhalt anfangs in ein gelbes Oel, dann in eine weisse krümlige Masse übergeht. Diese wird wie bei der Darstellung des Oxyphosphazobenzolanilids mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt. Als Nebenproducte bilden sich immer Orthophosphorsäuretoluid und Di-*p*-toluidin-*N*-oxychlorphosphin, doch beträgt die Ausbeute noch 60 pCt. der theoretischen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.85.
Gef. » » 11.24.

Das Oxyphosphazoparatoluoltoluid gleicht ganz dem Anilid und schmilzt bei 328°.

Auch von Monobromparatoluidin, ($CH_3:Br:NH_2 = 1:3:4$), lässt sich in der angegebenen Weise eine Oxyphosphazoverbindung erhalten[3]). Diese, das Oxyphosphazomonobromtoluolbromtoluid, $C_6H_3Br.CH_3.N:PO.NHC_6H_3BrCH_3$, hat die dieser Körper-

[1]) Diese Berichte 27, 2572. [2]) Diese Berichte 26, 565.
[3]) Dieselbe ist von Hr. W. Heinrici dargestellt und untersucht.

klasse eigenthümlichen Eigenschaften; es wird von heissem Eisessig in das tertiäre *N*-Phosphinoxyd, $(C_6H_4BrCH_3NH)_3PO$, übergeführt, das weisse bei 268° schmelzende Nadeln bildet, und giebt mit Phenol den Phenylester der secundären *N*-Phosphinsäure,

$$(C_6H_3BrCH_3NH)_2PO.OC_6H_5.$$

Derselbe krystallisirt in kleinen, stark seidenglänzenden Blättchen, die den Schmelzpunkt 221° besitzen und von siedendem Wasser nicht verändert werden.

Analyse: Ber. Procente: C 47.05, Br 31.37.
Gef. » » 46.87, » 31.25.

Oxyphosphazoorthotoluoltoluid,
$CH_3C_6H_4N:PO.NHC_6H_5$.

Die Oxyphosphazoverbindung des *o*-Toluols wird ganz wie die des *p*-Toluols erhalten. Sie bildet nicht wie die vorher beschriebene ein weisses sandartiges Pulver, sondern kleine, schillernde, schuppenförmige Krystalle vom Schmp. 309°. Namentlich werden durch Erhitzen des secundären *N*-Oxychlorphosphins des *o*-Toluidins hübsche Kryställchen erhalten. Gegen Lösungsmittel verhält sich die Verbindung ganz wie die übrigen Oxyphosphazoverbindungen.

Analyse: Ber. Procente: C 65.11, N 10.85.
Gef. » » 65.39, » 10.71.

Oxyphosphazoverbindungen des Mesidins und Pseudocumidins.

Diese Verbindungen, welche zeitlich vor den beschriebenen von J. Höfker erhalten wurden, unterscheiden sich von denselben dadurch, dass sie in heissem Alkohol und Eisessig wenn auch schwer löslich sind. Sie wurden durch 48stündiges Erhitzen von 4 Mol. salzsaurem Mesidin oder Pseudocumidin (also unter Anwendung eines Ueberschusses dieser Salze) mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid im Oelbad auf 145° erhalten. Wahrscheinlich ist auch hier zur Vergrösserung der Ausbeute ein Zusatz von Xylol zweckmässig. Der feste graue Rückstand wurde dann im Mörser fein zerrieben, mit Wasser ausgekocht, mit Alkohol gewaschen und in viel heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisiren die Oxyphosphazoverbindungen sofort aus und werden mit kaltem Alkohol gewaschen und dann über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Die Mesidinverbindung, $(CH_3)_3C_6H_2N:PO.NHC_6H_2(CH_3)_3$ gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 68.79, H 7.32, C 8.91, P 9.87.
Gef. » » 68.27, » 7.92, » 8.47, » 9.43.

Sie bildet schneeweisse lange dünne Nadeln, die seidenen Fäden ähnlich sehen und bei 240° schmelzen.

Die Pseudocumidinverbindung von derselben Formel ist der Mesidinverbindung ganz ähnlich und schmilzt bei 217°.

Ber. Procente: C 68.79, H 7.32, N 8.91, P 9.37.
Gef. » » 68.60, » 7.47, » 8.51, 9.32, » 9.51.

Constitution der Oxyphosphazoverbindungen.

Die beschriebenen Oxyphosphazoverbindungen sind sämmtlich Derivate des Phosphamids (oder Phosphorsäureimidoamids) $PO\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}$ oder $HN:PO.NH_2$, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid und Behandlung der erhaltenen Masse mit Wasser, kohlensaurem Kalium und verdünnter Salpetersäure erhalten wird und von Wöhler und Liebig[1]), sowie von Gerhardt[2]) näher untersucht wurde. Es ist, wie die Oxyphosphazoverbindungen, ein weisses unlösliches Pulver, das von Reagentien nur sehr langsam verändert wird. Beim Glühen geht es unter Verlust von Ammoniak in Phosphornitril $N.PO$ über, das auch aus Schiff's Phosphortriamid $PO(NH_2)_3$ durch Glühen erhalten wird. Wahrscheinlich entsteht dabei intermediär das Phosphamid:

$$PO(NH_2)_3 = HN:PO.NH_2 + NH_3$$

entsprechend dem Uebergang des Phosphorsäuretrianilids in Oxyphosphazobenzolanilid.

Die physikalischen Eigenschaften aller dieser Verbindungen, namentlich der hohe Schmelzpunkt und die Un- oder Schwerlöslichkeit machen es wahrscheinlich, dass denselben ein höheres Molekulargewicht zukommt. Dies direct, etwa durch Gefrierpunktserniedrigung, zu ermitteln, war bei den meisten hierher gehörigen Verbindungen, der Löslichkeitsverhältnisse wegen nicht möglich. Aber auch bei den löslichen Derivaten ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten. Es zeigte sich nämlich, dass auch bei einfachen, Phosphor und Stickstoff enthaltenden Substanzen das Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung zu niedrig gefunden wurde.

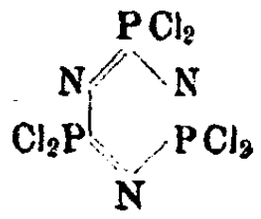
Das Orthophosphorsäureanilid ergab z. B. eine Molekulargrösse von 280, während die Formel $(C_6H_5NH)_3PO$ 323 verlangt, das Orthophosphorsäure-*p*-toluid das Molekulargewicht 193 bis 204, während sich hier die Formel $(C_7H_7NH)_3PO$ zu 365 berechnet. Wir werden durch weitere Untersuchungen den Grund dieser Abweichungen festzustellen suchen.

Da die Formel einer flüchtigen anorganischen Phosphorstickstoffverbindung, nämlich die des Chlorphosphorstickstoffs $PNCl_2$ der

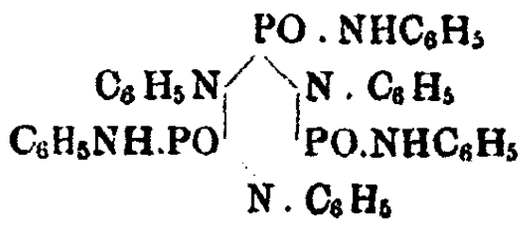
---

[1]) Ann. d. Chem. 11, 139.
[2]) Gerhardt, Ann. chem. phys. (3) 18, 188.

Dampfdichtebestimmung nach verdreifacht werden muss[1]), so liegt es nahe auch die der Oxyphosphazoverbindungen zu verdreifachen. Es würde dann in beiden Fällen ein sechsgliedriger, sehr symmetrischer Ring entstehen können, in welchem abwechselnd Stickstoff und Phosphoratom enthalten sind:

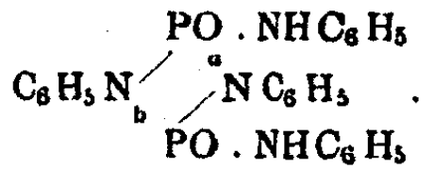


Chlorphosphorstickstoff

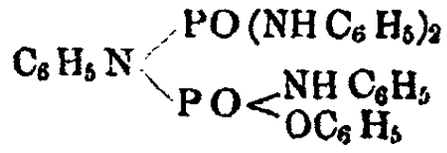


Oxyphosphazobenzolanilid.

Allein die Existenz der Aethyl- und Phenolverbindungen $2\,C_6H_5N : PO\,.\,NHC_6H_5 + C_2H_5OH$ oder C_6H_5OH macht es wahrscheinlicher, dass die Formel der Oxyphosphazoverbindungen nur verdoppelt werden muss. Man erhält so den viergliedrigen Ring:



Bei der Addition von Alkohol oder Phenol kann entweder die Bindung a oder auch b aufgelöst werden. Im ersteren Fall erhält man (bei der Einwirkung von Phenol) die noch complexe Verbindung



Im letzteren Fall zerfällt das Molekül, indem sich zwei Mol. des secundären Phosphinsäurephenylesters $(C_6H_5NH)_2PO\,O\,C_6H_5$ bilden. Durch Einwirkung von Aminen z. B. von Anilin erfolgt ebenfalls Lösung der beiden Bindungen a und b, indem tertiäre *N*-Phosphinoxyde entstehen. Auch die Bildung der letzteren beim Erhitzen mit Eisessig erklärt die Formel leicht. Es ist ja in derselben jede Gruppe PO schon mit drei phenylirten Stickstoffatomen verbunden, sodass unter Zutritt von Wasser sehr leicht das tertiäre *N*-Phosphinoxyd und aus der übrig bleibenden Gruppe $PO\,.\,NHC_6H_5$, Phosphorsäure und Anilin entstehen kann.

Die verdoppelte Formel als viergliedriger Ring erklärt also alle bis jetzt bekannten Reactionen der Oxyphosphazoverbindungen am einfachsten.

Mit der weiteren Untersuchung dieses Gebietes sind wir beschäftigt.

Rostock, den 6. März 1896.

---

[1]) Michaelis, Anorg. Chem. **2**, 444.

124. N. Zelinsky und A. Generosow: Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. IV. Abhandlung (Synthese von Heptanaphten.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

Als Ausgangspunkt für diese Arbeit diente Methylpimelinsäure. Diese letztere war bisher noch nicht bekannt und musste zuerst synthetisch gewonnen werden, wobei wir vom α-Cyanpropionsäureester ausgingen. Dieser Ester hat dem Einen von uns und seinen Mitarbeitern schon vielfach bei der Synthese von substituirten Pimelin-, Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäuren als Ausgangsmaterial mit Erfolg gedient. Der Weg, den wir zur Gewinnung von α-Methylpimelinsäure einschlugen, lässt sich durch folgende Gleichungen illustriren:

$$\text{I.}\quad CH_3.CNa{<}^{CN}_{COOC_2H_5} + Br.CH_2.CH_2.CH_2.Br = CH_3.\overset{CN}{\overset{|}{C}}.CH_2.CH_2.CH_2.Br + NaBr$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \overset{COOC_2H_5}{|}$$

$$\text{II.}\quad CH_3.\overset{CN}{\overset{|}{C}}.CH_2.CH_2.CH_2.Br + Na\overset{COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}H = CH_3.\overset{CN}{\overset{|}{C}}.CH_2.CH_2.CH_2.\overset{COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}H + BrNa$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \overset{COOC_2H_5}{|} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \overset{COOC_2H_5}{|}$$

und durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung:

$$\text{III.}\quad CH_3.\overset{COOH}{\overset{|}{C}}H.CH_2.CH_2.CH_2.\overset{COOH}{\overset{|}{C}}H_2.$$

Die Lösung von 22 g Natrium in 240 g absolutem Alkohol wurde zu 124 g α-Cyanpropionsäureester zugegeben und dieses Gemisch durch einen Tropftrichter langsam portionenweise in einen Kolben eingetragen, der 197 g Trimethylenbromid enthielt und mit einem langen Rückflusskühler verbunden war. Die Reaction begann alsbald unter bedeutender Erwärmung, welche sich zum Schluss bis zum freiwilligen Sieden des Reactionsgemisches steigerte; unter Abscheidung von Bromnatrium war die Reaction nach kurzer Zeit beendet, ohne dass eine weitere Erwärmung auf dem Wasserbade erforderlich gewesen. Der Alkohol wurde abdestillirt, das ausgeschiedene Bromnatrium durch Absaugen vom Oele getrennt und mit Aether gewaschen — erhalten 90 g, während die Theorie 92 g Bromnatrium verlangt, wenn die

Reaction gemäss Gleichung I verläuft. Das ölige Product wurde mit Wasser gewaschen, das Waschwasser mit Aether extrahirt und ergab nach dem Trocknen mit Chlorcalcium 230 g einer schweren, öligen Flüssigkeit. 7 g dieses Productes wurden zur Probe im Vacuum fractionirt destillirt, wobei die Hauptmenge ohne jegliche Zersetzung zwischen 160—163° (13 mm) überging. Die Brombestimmung nach Carius ergab:

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}BrNO_2$.

Procente: Br 32.25.

Gef. » » 32.04.

Für die weitere Verarbeitung wurde die Hauptmenge im Vacuum bei 15 mm Druck destillirt, wobei derjenige Theil, der bis 163° überging, gesondert aufgefangen wurde und der im Kolben hinterbliebene Rest (141 g) ohne weitere Fractionirung für die nachfolgende Reaction verwandt.

22 g Natrium wurden in 240 g Alkohol gelöst, mit 95 g Malonsäureester versetzt und zu dieser Mischung mit einem Male 141 g des obigen Productes hinzugefügt. Die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet und war nach 1½ stündiger Dauer beendet. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Product wurde bei 15 mm Druck destillirt:

1. bis 125° geringer Antheil
2. 125—170° 5 g
3. Rest nicht weiter fractionirt — 90 g.

Die zweite Fraction enthielt noch Spuren von Brom, während in der dritten Haloïd nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Vor der weiteren Verarbeitung wurde die 3. Fraction analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{25}NO_6$.

Procente: N 4.28.

Gef. » » 4.76.

90 g dieser Verbindung wurden mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure (1 Volum conc. Säure + 1 Volum Wasser) verseift. Das Reactionsproduct wurde mit Aether extrahirt, der Auszug getrocknet und nach Abtreiben des Aethers bei 15 mm Druck destillirt. Hierbei ging bei 223—224° die Hauptmenge ohne Zersetzung als farblose dicke Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte (44 g).

Die Analyse dieser Hauptfraction ergab:

Ber. für $C_8H_{14}O_4$.

Procente: C 55.17, H 8.04.

Gef. » » 55.27, » 8.22.

Die aus Wasser umkrystallisirte α-Methylpimelinsäure schmilzt bei 57—58°. Die Titration mit Barythydrat charakterisirte die Säure als eine dreibasische. Die Leitfähigkeitsconstante K = 0.00315.

Methylhexamethylenketon.

Ein Gemisch von 42 g der Säure mit 110 g Aetzkalk wurde aus einer Retorte in kleinen Portionen destillirt, wobei im Ganzen 25 g des rohen Ketons resultirten. Dieses wurde mit wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer getrocknet und fractionirt. Hierbei gingen 15 g bei 164—170° über (B = 770 mm).

Die Analyse dieser Fraction ergab:

Ber. für $C_7H_{12}O$.

Procente: C 75.00, H 10.71.
Gef. » » 75.40, » 10.82.

Bei nochmaliger Destillation ging fast Alles bei 770 mm zwischen 165—166° über, welche Temperatur den Siedepunkt des Ketons vorstellt. Das spec. Gewicht beträgt $d_{4^\circ}^{18^\circ} = 0.9246$.

Das Methylhexamethylenketon stellt eine farblose Flüssigkeit von erfrischendem Geruch dar. Mit saurem schwefligsaurem Natron giebt es leicht eine Doppelverbindung. Die Reduction, in üblicher Weise mit Natrium in ätherisch-wässriger Lösung vorgenommen, führte zu dem entsprechenden Alkohol (10.5 g), der bei 168—172° überging und in reinem Zustande bei 168—169° siedete. Spec. Gewicht $d_{4^\circ}^{17^\circ} = 0.9225$.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O$.

Procente: C 73.68, H 12.28.
Gef. » » 73.58, » 12.29.

Methylhexamethylen (Heptanaphten).

Zur Reduction wurde der Alkohol (10 g) in dem zehnfachen Volumen Jodwasserstoffsäure (1.96) aufgelöst und bei 230° einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das Reactionsproduct, eine wasserklare, leichte, ölige Flüssigkeit, wurde successive mit Alkali, concentrirter Schwefelsäure, concentrirter Salpetersäure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und einige Zeit über Natrium erhitzt, alsdann fractionirt. Hierbei resultirte schliesslich als Hauptmenge ein Kohlenwasserstoff, der bei 101—102° constant siedete (744 mm Druck) und charakteristischen reinen Naphtageruch zeigte.

Analyse: Ber. für C_7H_{14}.

Procente: C 85.71, H 14.28.
Gef. » » 85.64, » 14.29.

Spec. Gewicht $d_{4^\circ}^{18^\circ} = 0.7647$.

Das Lichtbrechungsvermögen ergab sich zu:

$n = 1.4205$ bei 18°,

hieraus berechnet sich das Molekularbrechungsvermögen zu:

32.36 nach der Lorentz'schen Formel,

während die Theorie für den gesättigten Kohlenwasserstoff C_7H_{14} 32.22 verlangt. Aus 10 g des in Arbeit genommenen Alkohols wurden über 3 g des reinen bei 101—102° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten; die höher siedenden Fractionen (102—220°) wurden von uns bisher noch nicht untersucht.

Der Kohlenwasserstoff 101—102° zeigte völlig gesättigten Charakter. Bei Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid (Gustavson'sche Reaction) wurde leicht ein krystallinisches Bromirungsproduct erhalten, das in Alkohol fast unlöslich ist und schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol in Form feiner weicher Nadeln vom Schmelzpunkt 279—280° erhalten wurde. Dieses Bromid ist ohne Zweifel identisch mit Pentabromtoluol, obgleich dessen Schmelzpunkt etwas höher angegeben wird (282 bis 283°)[1]). Die Reaction mit Brom und Bromaluminium verläuft so glatt, dass schon $^1/_{10}$ g des Kohlenwasserstoffs völlig ausreicht, um das krystallinische Bromirungsproduct zu erhalten. Ein solches Verhalten ist charakteristisch für alle von uns synthetisch dargestellten methylirten Hexamethylenkohlenwasserstoffe.

Sowohl der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs 101—102° als auch die Ueberführung desselben in Pentabromtoluol beweisen, dass unser Methylhexamethylen identisch ist mit dem Heptanaphten aus Naphta von Milkowsky[2]) und Markownikow und ist derselbe wohl auch identisch mit dem Hexahydrotoluol, das Markownikow[3]) aus Suberyljodid durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhalten hat und dessen Siedepunkt bei 97—101° und $d\frac{0}{0} = 0.7791$ angegeben wird.

Wir lassen hier eine Zusammenstellung der von den einzelnen Forschern angegebenen Daten für Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} gesättigten Charakters, aber verschiedenen Ursprungs folgen:

---

[1]) Spindler, Journ. d. russ. chem. Ges. 1891, 43, hat Pentabromtoluol durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid auf Heptanaphten (Sdp. 100—101°) aus Naphta erhalten.

[2]) Journ. d. russ. chem. Ges. 17, (2), 38 : 15, 554.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1894, 431.

	aus	Siedepunkt	d
Wreden[1])	Toluol	97° (94—100°)	$\frac{20°}{0°} = 0.758$
Lossen u. Zander[2])	Toluol	96— 97°	$\frac{0°}{0°} = 0.7741$
Milkowsky[3]) . . .	Naphta	100—101°	$\frac{17.5°}{0°} = 0.7624$
Markownikow[4]) .	Suberon	97—101°	$\frac{0°}{0°} = 0.7791$
Zelinsky	Methylhexa-methylenketon	101—102°	$\frac{18°}{4°} = 0.7647$

Die in Obigem beschriebenen Reactionen lassen sich durch nachstehende Formeln darstellen:

IV. Keton:

$$CH_3 . \underset{\cdot}{C}H . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \underset{\cdot}{C}H_2 = CH_3 . CH{<}\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CO-CH_2\end{matrix}{>}CH_2 + CO_2 + H_2O$$
$$\underset{\cdot}{C}OOH \qquad\qquad \underset{\cdot}{C}OOH$$

[5]).

V. Alkohol:

$$CH_3 . CH{<}\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CO-CH_2\end{matrix}{>}CH_2 + H_2 = CH_3 . CH{<}\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ \underset{\cdot}{C}H-CH_2\end{matrix}{>}CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \underset{\cdot}{O}H$$

VI. Kohlenwasserstoff:

$CH_3 . CH{<}\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CH_2 . CH_2\end{matrix}{>}CH_2$, Methylhexamethylen.

Somit stellt dieser Kohlenwasserstoff synthetisches Hexahydrotoluol oder Heptanaphten vor.

---

[1]) Ann. d. Chem. 187, 162; Journ. d. russ. chem. Ges. 9, 253.
[2]) Ann. d. Chem. 225, 109.
[3]) loc. cit. [4]) loc. cit.
[5]) Dieses Keton ist isomer mit dem kürzlich von Wallach, Ann. d. Chem. 1896, 338, beschriebenen, durch Spaltung von Pulegon erhaltenen Keton, dem folgende Formel zugeschrieben wird: $CH_3 . CH{<}\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CH_2-CO\end{matrix}{>}CH_2$, Sdp. 169°.

125. Heinr. Klinger und Carl Lonnes: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März.)

Ueber die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure liegt bereits eine kurze Mittheilung von Klinger und Standke aus dem Jahre 1889 vor [1]). Später haben sich im hiesigen chemischen Institute die Herren Dr. Matz und Dr. Spiecker mit dieser Reaction beschäftigt, doch sind die von ihnen erhaltenen Ergebnisse nur als Doctorschriften und in den Berichten der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde veröffentlicht worden. Diese Arbeiten haben wir neuerdings einer Nachprüfung unterzogen, wobei sich das Thatsächliche im Grossen und Ganzen als richtig erwiesen hat; dagegen musste auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen die Auslegung des Beobachteten nicht unwesentlich abgeändert werden. Wir theilen im Folgenden die wichtigsten Ergebnisse dieser Ueberarbeitung in Kürze mit; der Antheil der einzelnen Mitarbeiter wird sich aus einer ausführlichen Veröffentlichung in den Annalen ergeben, wofür wir auch die zahlreichen analytischen Belege aufsparen.

Als vortheilhaft hat sich herausgestellt, anstatt der Benzilsäure ihr lufttrocknes Kaliumsalz in kalt gehaltene conc. Schwefelsäure einzutragen. Je nach der Concentration der Schwefelsäure und der Dauer der Einwirkung ändert sich das Mengenverhältniss der hierbei entstehenden Körper. Nach mehreren Versuchen entwickelt sich aus 2 Mol. Benzilsäure 1 Mol. Kohlenoxyd, doch ist der Verlauf der Reaction keineswegs durch die einfache Gleichung: $2(C_6H_5)_2C(OH)COOH = C_{27}H_{20}O_3 + CO + 2H_2O$ auszudrücken, vielmehr entstehen dabei, wenn man die Temperatur nicht viel über 0° steigen lässt, im Wesentlichen vier Körper:

I) eine Säure von der Zusammensetzung $C_{40}H_{30}O_4$:
$3(C_6H_5)_2C(OH)COOH = C_{40}H_{30}O_4 + 2CO + 3H_2O$;

II) Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid,
$(C_6H_5)_2 : C . CO$
$(C_6H_4)_2 : C . CO > O$:
$2(C_6H_5)_2C(OH)COOH = C_{28}H_{18}O_3 + 3H_2O$;

III) eine amorphe Säure von der Zusammensetzung $C_{27}H_{20}O_3$, vielleicht $(C_6H_4)_2 : C < \begin{matrix} O . C : (C_6H_5)_2 \\ COOH \end{matrix}$:
$2(C_6H_5)_2C(OH)COOH = C_{27}H_{20}O_3 + CO + 2H_2O$;
dieser Säure ist, besonders wenn man mit 93—94 procentiger

[1]) Diese Berichte 22, 1211.

Schwefelsäure arbeitet, noch eine andere Säure beigemengt, deren Untersuchung uns noch beschäftigt;

IV) eine Sulfosäure, die bis jetzt nicht näher untersucht worden ist; ihre wässrige, fast farblose Lösung trocknet in der Wärme zu einem lebhaft rothen Rückstande ein, der sich in Wasser wieder ohne Farbe löst.

Ein Gemenge dieser Verbindungen scheidet sich als violet-grauer Niederschlag aus, wenn die rothe Lösung von Benzilsäure in conc. Schwefelsäure durch Zusatz von Eis allmählich verdünnt wird. Beim Auswässern der abgesaugten Masse geht der grösste Theil der Sulfosäure, die sich in schwefelsäurehaltigem Wasser nur wenig löst, in Lösung. Der gewaschene und auf unglasirten Thontellern an der Luft getrocknete Niederschlag wird nun in Benzol aufgenommen und die filtrirte Lösung mit Wasser geschüttelt, um den Rest der Sulfosäure zu entfernen. Aus der Benzollösung setzt sich sehr bald die Säure $C_{40}H_{30}O_4$ in feinen weissen Blättchen ab. Noch schneller gelingt die Trennung durch Schütteln der Benzollösung mit sehr verdünnter wässriger Kalilauge, worin sich die Reste der Sulfosäure und die Säure $C_{27}H_{20}O_3$ auflösen, während das Kaliumsalz der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ sich in feinen, weissen Nadeln, grösstentheils in der Benzolschicht, abscheidet. Die Benzollösung hinterlässt beim Abdestilliren das Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid, das durch Alkohol oder Aceton von harzigen Beimengungen leicht zu trennen ist. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die Säure $C_{27}H_{20}O_3$.

Bei Anwendung 93—95procentiger Schwefelsäure entstehen aus 100 g benzilsaurem Kali 17—20 g Kaliumsalz von Säure I, 5—7 g von II, 22—27 g von III.

I. Säure $C_{40}H_{30}O_4$. Wie erwähnt lässt sich diese Säure aus dem Rohproducte in freiem Zustande oder als Kaliumsalz gewinnen. Es hat viele Mühe gekostet, sie zu reinigen, da sie sich aus den meisten Lösungsmitteln ölig oder harzig abscheidet. In diesem Zustande zeigt sie andere Löslichkeit wie im krystallisirten und wir haben deshalb längere Zeit hindurch geglaubt, ein Gemenge von Oxysäure mit Lactid und Lacton vor uns zu haben. In klaren Krystallwürfeln, die jedoch bald trüb werden, erhält man die Säure aus Aceton, doch auch hieraus scheidet sie sich oftmals ölig ab. In feinen weissen Blättchen erhält man sie durch folgenden Kunstgriff. Man löst sie zuerst mit Hülfe von Alkohol in Benzol auf und entzieht dann dieser Lösung den Alkohol durch Wasser, worauf die Krystallisation sehr bald beginnt. Die Säure schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 208—210°. Ihr Aequivalentgewicht wurde durch Titration zu 569, ihr Molekulargewicht (Siedepunkt einer Acetonlösung) zu 614 ermittelt; $C_{40}H_{30}O_4 = 572.6$. Näher untersucht wurden das

Kaliumsalz, $C_{40}H_{29}KO_4 + H_2O$ — in Wasser fast unlöslich, aus Methylalkohol und auch aus Benzol gut krystallisirend, das Silbersalz $C_{40}H_{29}AgO_4$; der Methylester $C_{40}H_{29}(CH_3)O_4$ vom Schmp. 208—209°.

Aufschluss über den Bau dieser Säure gewinnt man durch ihre Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 160—170°, wobei glatt Diphenylenessigsäure und Diphenylmethan entstehen; ein Theil der Diphenylenessigsäure spaltet sich hierbei in Kohlensäure und Fluoren. Demnach ist die Constitution der Säure durch nachstehende Formel anzudeuten:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOH \\ (C_{26}H_{21}O_2) \end{matrix}.$$

In welcher Weise der Rest $C_{26}H_{21}O_2$ aufzulösen ist, ob in

$$. O . C(C_6H_5)_2 . O . CH(C_6H_5)_2$$

oder in

$$. C(C_6H_5)_2 . O . C(C_6H_5)_2 . OH$$

vermögen wir noch nicht zu entscheiden.

Durch Oxydation der in Eisessig gelösten Säure $C_{40}H_{30}O_4$ (oder ihres Kalisalzes) mit Chromsäure bildet sich neben Benzophenon und Fluorenketon ein Körper $C_{39}H_{28}O_3$ in sehr guter Ausbeute, den wir nach unseren Versuchen als

Tetraphenyldiphenylentrioxymethylen,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} C \begin{matrix} O . C : (C_6H_5)_2 \\ > O \\ O . C : (C_6H_5)_2 \end{matrix},$$

auffassen müssen. Er krystallisirt aus Eisessig, Alkohol, Benzol u. a. in prachtvollen, goldglänzenden Blättern, die bei 205—206° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure, ebenso wie die Säure $C_{40}H_{30}O_4$, mit intensiv rother Farbe lösen. Anilin, alkoholisches Ammoniak und Aetzkali, Natriumdisulfit, Acetylchlorid, Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung sind darauf ohne Wirkung. Gegen Oxydationsmittel ist dieser Körper sehr beständig; durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird er bei 160—170° glatt in Fluoren und Diphenylmethan gespalten.

Das Molekulargewicht wurde zu 528 (Gefrierpunkt einer Benzollösung), 472 (Gefrierpunkt einer Nitrobenzollösung), 484 (Siedepunkt einer Acetonlösung) bestimmt; $C_{39}H_{28}O_3 = 542.7$.

Während die durchgreifende Reduction dieses schönen Körpers zu Diphenylmethan und Fluoren führt, erhält man beim Kochen seiner Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure sehr schnell

Tetraphenyldiphenylenpropylenoxyd, $C_{39}H_{28}O$,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} C \begin{matrix} C : (C_6H_5)_2 \\ > O \\ C : (C_6H_5)_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} C \begin{matrix} O . C : (C_6H_5)_2 \\ \cdot \\ C : (C_6H_5)_2 \end{matrix},$$

welches bei 202—203° schmilzt, schwerer löslich wie das Trioxyd,

aber wie dieses intensiv gelb gefärbt ist. Besonders schön, in flächenreichen Prismen, krystallisirt es aus Essigäther. Sein Molekulargewicht wurde zu 436 (Gefrierpunkt von Nitrobenzollösung), 471 (Gefrierpunkt von Benzollösung) gefunden; $C_{39}H_{28}O = 510.8$.

Dieses Oxyd wird von concentrirter Schwefelsäure ohne Farbenänderung aufgenommen. Es erwies sich gegen Anilin, alkoholisches Ammoniak und Kali, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, essigsaures Phenylhydrazin ebenso beständig wie das Trioxyd. In dieses wird es durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wieder zurückverwandelt. Bei durchgreifender Reduction mit Jodwasserstoffsäure entstehen auch aus ihm nur Fluoren und Diphenylmethan. Erhitzt man dagegen seine Lösung in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure nur auf 110 — 120°, so gelangt man zu einem Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$, den wir als

Tetraphenyldiphenylenpropan,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,C(C_6H_5)_2\,.\,CH\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix},$$

betrachten müssen. Er findet sich auch in geringer Menge unter den Producten, die bei der Destillation der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ mit Natronkalk entstehen. Er löst sich in Alkohol und in Eisessig sehr schwer, in Benzol leicht; aus heissem Eisessig krystallisirt er in langen weissen Nadeln, die bei 205° schmelzen. Aus dem Siedepunkte einer Benzollösung ergiebt sich das Molekulargewicht 502; $C_{39}H_{30} = 496.8$.

Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch, wenn Zinkstaub in die heisse Eisessiglösung des Propylenoxyds eingetragen wird, in diesem Falle neben zwei Verbindungen der Zusammensetzung $C_{39}H_{30}O$, von denen eine bei 186°, die andere, besonders gut krystallisirende und schwerer lösliche, bei 223° schmilzt. Wir vermuthen, dass in ihnen dem Propylenoxyd entsprechende Alkohole vorliegen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Kaliumsalz $C_{40}H_{29}KO_4 + H_2O$ beim Erhitzen mit einem indifferenten Lösungmittel — Methylalkohol, Aethylalkohol, Benzol — auf 120—150° in kohlensaures Kalium und einen gut krystallisirenden Körper $C_{39}H_{30}O_2$ zerfällt, der bei 220° schmilzt und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur schwer löst. Mit conc. Schwefelsäure giebt er eine intensiv rothe Lösung. Bei starker Reduction zerfällt er unter Bildung von Fluoren und Diphenylmethan, bei gelinder dagegen liefert er den Kohlenwasserstoff $C_{39}H_{30}$; durch Oxydation geht er in das Trimethylenoxyd über. Hiernach liegt in ihm wohl ein Oxyd der folgenden Constitution vor: $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,O\,.\,C(C_6H_5)_2\,.\,O\,.\,CH(C_6H_5)_2$. Da er aus der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ durch Austritt von Kohlensäure entstanden ist,

diese Säure aber die Gruppe $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C<COOH$ enthält, so müssen auch in ihm die beiden Phenylenreste endständig sein. Daraus ergiebt sich dann weiter die oben für das Tetraphenyldiphenylenpropan angeführte Constitutionsformel.

II. Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid,

$$\begin{matrix}(C_6H_4)_2:C.CO\\(C_6H_5)_2:C.CO\end{matrix}>O.$$

Die Gewinnung dieses Körpers aus dem Rohproducte ist oben erwähnt worden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, Aceton oder Chloroform, durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Alkohol lässt er sich leicht reinigen. Besonders aus Aceton erhält man ihn in gut ausgebildeten Krystallen. Er schmilzt bei 256°. In conc. Schwefelsäure löst er sich, anscheinend ohne verändert zu werden. Das Molekulargewicht wurde zu 372 (Sdp. von Acetonlösung), 450 (Sdp. von Benzollösung) gefunden; $C_{28}H_{18}O_3 = 401$. Die Gefrierpunktsbestimmung einer Benzollösung lieferte viel zu hohe Zahlen (601).

Der chemische Bau dieser Verbindung ergiebt sich aus Folgendem. In methylalkoholischem Kali löst sie sich beim Erwärmen nach und nach auf; aus dieser Lösung scheidet sich nach Entfernung des Methylalkohols und Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Mineralsäure Diphenyldiphenylenbernsteinsäure in weissen Flocken ab. Schon während des Trocknens, besonders aber beim Umkrystallisiren, verliert sie ihre Eigenschaft, sich in Alkalien zu lösen, und geht allmählich wieder in die ursprüngliche Substanz, das Anhydrid, über.

Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird das Anhydrid bei 160° in ein Gemenge von Diphenylenessigsäure und Diphenylessigsäure gespalten; ein geringer Theil der Säuren zerfällt hierbei in Kohlensäure und Diphenylmethan bezw. Fluoren. Die Reduction verläuft demnach folgender Gleichung gemäss:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2:C:CO\\(C_6H_4)_2:C:CO\end{matrix}>O + H_2O + H_2$$
$$= (C_6H_5)_2CHCOOH + (C_6H_4)_2CHCOOH.$$

Gegen rauchende Salzsäure erweist sich das Anhydrid selbst bei 180—190° beständig, ebenso gegen verd. Schwefelsäure.

Wenn die Verseifung des Anhydrids mit wässrigem Kali bei 150° vorgenommen wird, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung:

Diphenyldiphenylenpropionsäure, $\begin{matrix}(C_6H_4)_2:CH\\(C_6H_5)_2:C.COOH\end{matrix}$.

Besonders leicht erhält man diese Säure durch Behandeln des Anhydrids mit siedendem äthylalkoholischem Kali. Hierbei färbt sich

die Lösung vorübergehend violetbraun; zu gleicher Zeit entsteht eine geringe Menge von Diphenylenketon, das durch sein Phenylhydrazon (Schmp. 147°) gekennzeichnet wurde.

Die Diphenyldiphenylenpropionsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schillernden weissen Blättchen oder kleinen Nadeln, aus Benzol in grossen klaren Tafeln. Sie schmilzt bei 239° unter Zersetzung. Ihr Kaliumsalz ist in alkalischem Wasser schwer löslich; das Silbersalz, $C_{27}H_{19}AgO_2$, ist ein weisser amorpher Niederschlag. Das Kaliumsalz wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen.

Bei der Destillation verharzt und verkohlt der grössere Theil der Säure; im Destillate finden sich Diphenylmethan, Fluoren und Diphenylessigsäure, weshalb die oben gegebene Constitutionsformel gerechtfertigt erscheint. Durch Jodwasserstoff wird Diphenylendiphenylpropionsäure zu dem sogleich zu beschreibenden Diphenyldiphenylenäthan (neben Fluoren und Diphenylmethan) reducirt, während bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer, wässriger Lösung neben Benzophenon und Fluorenketon Diphenyldiphenylenäthylen entsteht. Der zuletzt genannte Kohlenwasserstoff geht auch neben Fluoren und Diphenylmethan bei der Destillation der Säure mit Natronkalk über.

Diphenyldiphenylenäthan, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH.CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$,

krystallisirt aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmp. 217°. Es entsteht auch bei der Reduction des Aethylens mit Jodwasserstoff und lässt sich durch Erhitzen mit Bleioxyd in dieses zurückverwandeln. Bei durchgreifender Reduction bilden sich aus ihm Fluoren und Diphenylmethan.

Diphenyldiphenylenäthylen, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C:C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$,

krystallisirt aus Benzol in sehr langen, breiten, fast farblosen Nadeln, die Krystallbenzol enthalten und schnell verwittern; aus noch warmen Lösungen scheidet es sich in grösseren, benzolfreien, schwach gelblichen Krystallen ab. Aus Benzol, Alkohol oder Eisessig wird es in feinen, farblosen, bezw. weissen Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 225—226°. Das Molekulargewicht wurde zu 358 gefunden (Siedepunkt einer Benzollösung); $C_{20}H_{18} = 330$.

Die Lösungen des Diphenyldiphenylenäthylens besitzen eine intensiv citronengelbe Farbe, während die Krystalle farblos oder nur in dickeren Schichten gelblich gefärbt sind. Da das Tetraphenylenäthylen roth, das Tetraphenyläthylen dagegen farblos ist, so war von vornherein ein gelb gefärbtes Zwischenglied zu erwarten. Nun hat neuerdings V. Kaufmann aus Benzophenon-

chlorid und Fluoren das Diphenyldiphenylenäthylen (Biphenylen-diphenyläthen) synthetisch dargestellt[1]). Er macht besonders darauf aufmerksam, dass dieser Kohlenwasserstoff farblos sei und knüpft daran Betrachtungen über die Ursache des Gefärbtseins von Tetraphenylenäthylen u. a. m. Da er die höchst auffällige Färbung der Lösungen nicht erwähnt, so mussten wir entweder annehmen, die beiden Kohlenwasserstoffe seien verschieden von einander oder der unsere enthalte färbende Verunreinigungen, so wenig wahrscheinlich dies auch für uns war. Wir haben zum Vergleich den Kohlenwasserstoff aus Benzophenonchlorid und Fluoren dargestellt und ihn mit dem unseren völlig identisch gefunden. Er giebt auch gelbe Lösungen, genau so wie der aus Benzilsäure erhaltene, selbst nachdem er im Vacuum destillirt worden ist. Die Gleichheit der Kohlenwasserstoffe ergiebt sich aus den Schmelzpunkten (corr. 229.5°), aus der Art, zu krystallisiren, aus der Farbe, der Form und den Schmelzpunkten ihrer Pikrate (197—198°); ferner daraus, dass sie bei der Reduction das oben beschriebene Aethan liefern, und endlich, dass beide durch Oxydation in ein Pinakolin, $C_{26}H_{18}O$, vom Schmp. 172° übergehen, worüber wir demnächst berichten werden.

III) Säure $C_{27}H_{20}O_3$. Diese amorphe Säure, deren Gewinnung eingangs angegeben worden ist, wird erst nach wiederholter fractionirter Fällung völlig weiss erhalten. Alsdann entspricht auch ihr Aequivalentgewicht der Formel $C_{27}H_{20}O_3$. Ihr Silbersalz, $C_{27}H_{19}AgO_3$, ist weiss, amorph, nicht sehr lichtempfindlich. Da die Säure durch Jodwasserstoff zu Diphenylmethan und Diphenylenessigsäure gespalten wird, so vermuthen wir, dass ihr die Constitutionsformel

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O \cdot CH(C_6H_5)_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

zukomme. Die Säure ist dadurch ausgezeichnet, dass sie in alkalischer Lösung an der Luft ziemlich schnell zu einem Körper $C_{26}H_{18}O_2$ oxydirt wird, der sich als gelber Niederschlag abscheidet. Er bildet sich auch bei der Oxydation der Säure durch Chromsäure in essigsaurer Lösung. Aus heissem Eisessig oder Alkohol setzt sich dieser Körper auf Zusatz von Wasser in goldglänzenden wetzsteinförmigen Blättchen ab, die bei 175° schmelzen. Der Körper verhält sich gegen Anilin, Acetylchlorid, alkoholisches Ammoniak, Natronlauge, Disulfit, essigs. Phenylhydrazin indifferent. Durch Jodwasserstoff wird er bei 160° in Fluoren und Diphenylmethan gespalten. Mit conc. Schwefelsäure färbt er sich blutroth. Da sein Molekulargewicht (Gefrierpunkt einer Benzollösung) zu 361, der Formel $C_{26}H_{18}O_2 = 361.2$ entsprechend

[1]) Chem.-Ztg. 19, (1895) 1033; vergl. diese Berichte 29, 73.

gefunden wurde, so ist es nach dem Angeführten wohl nicht unwahrscheinlich, dass in ihm ein Doppeläther der Constitution

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

vorliegt. Er verhält sich ganz ähnlich wie das oben beschriebene Tetraphenyldiphenylentrimethylenoxyd, auch insofern, als er durch gelinde Reduction mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung nur einen Theil seines Sauerstoffs verliert. Die hierbei entstehende neue Verbindung $C_{26}H_{18}O$ schmilzt bei 157°, ist gleichfalls intensiv gelb gefärbt, krystallisirt aus Eisessig u. s. w. in Nadeln. Mit conc. Schwefelsäure allein färbt sie sich nicht mehr, dagegen auf Zusatz von wenig Salpetersäure blauviolet. Ihr Molekulargewicht wurde zu 343 (Gefrierp. einer Benzollös.) gefunden; berechn. $C_{26}H_{18}O = 345$. Durch Oxydation mit Chromsäure wird sie in das Dioxyd zurückverwandelt. Wir glaubten anfangs, diese Verbindung sei Diphenyldiphenylenäthylenoxyd,

$$(C_6H_4)_2 : C \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \text{——} \end{matrix} C : (C_6H_5)_2.$$

Alsdann hätte aus ihr bei gelinder Reduction das oben beschriebene bei 217° schmelzende Diphenyldiphenylenäthan entstehen müssen. Anstatt dessen bildet sich jedoch ein Kohlenwasserstoff zwar ebenfalls von der Zusammensetzung $(C_{13}H_{10})_n$, der aber schon bei 149—150° schmilzt. Er könnte das unsymmetrische Diphenyldiphenylenäthan sein, welches bis jetzt nicht bekannt ist. Dies würde für das Monoxyd zu der Formel eines β-Diphenylendiphenylpinakolins führen,

$$\begin{matrix} (C_6H_4)_2 \\ (C_6H_5) \end{matrix}\!\!\diagdown\!C\,.\,CO\,.\,C_6H_5,$$

wofür auch der Umstand zu sprechen scheint, dass es ein bei 145° unter Zersetzung schmelzendes Phenylhydrazon, $C_{26}H_{18}\,.\,N_2HC_6H_5$, liefert. Die Pinakolinformel kommt jedoch, wie in einer späteren Mittheilung gezeigt werden wird, sehr wahrscheinlich dem Oxydationsproducte des Diphenyldiphenylenäthylens zu (vgl. auch oben). Mit Versuchen, diese Verhältnisse aufzuklären, sind wir noch beschäftigt.

126. Wilhelm Wislicenus: Ueber das Verhalten alkalischer Lösungen des Formylphenylessigesters gegen Säuren.

(Eingegangen am 9. März.)

In einer Abhandlung über die Isomerie der Formylphenylessigester, die vor einiger Zeit an die Redaction der »Annalen« abgesendet worden ist und die demnächst zugleich mit einer Abhandlung von Claisen über ähnliche Isomerien erscheinen wird, habe ich das merkwürdige Verhalten der Natriumverbindung dieser Ester ausführlich beschrieben. Zu einer kurzen Bemerkung über diesen Gegenstand bin ich veranlasst durch eine ganz ähnliche Beobachtung, die soeben A. Hantzsch und Otto W. Schultze im hiesigen chemischen Institut beim Phenylnitromethan gemacht haben [1]).

Wie ich früher bereits mitgetheilt habe, unterscheiden sich die beiden isomeren »Formylphenylessigester« durch ihre sauren Eigenschaften [2]). Der flüssige, die blauviolette Eisenchloridreaction zeigende Ester ist die schwächer saure Form. Ich bezeichne ihn in Zukunft als α-Ester. Bei der Bestimmung der Constitution hat sich herausgestellt, das dieser Ester — entgegen einer früher geäusserten Vermuthung [3]) — »die Enolform«:

$$CH(OH) : C(C_6H_5) . COOC_2H_5,$$

also Oxymethylenphenylessigester ist.

Sein Isomeres, der feste, keine Eisenchloridreaction zeigende β-Ester, besitzt weit stärker saure Eigenschaften und ist höchst wahrscheinlich als die »Aldoform:

$$CHO . CH(C_6H_5) . COOC_2H_5$$

d. h. als der eigentliche Formylphenylessigester aufzufassen [4])

Von ganz besonderem Interesse scheint mir nun die Thatsache zu sein, dass die Isomerie auch noch bei den Metallverbindungen vorhanden ist und es steht damit offenbar die höchst auffallende Erscheinung in Zusammenhang, dass aus ein und derselben alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure der Ester in der flüssigen, schwächer sauren α-Form, durch überschüssige Schwefelsäure aber in der stärker sauren β-Form ausgefällt wird. Bezüglich der Erklärung, die ich für dieses Verhalten zu geben versucht habe, muss ich auf die ausführliche Abhandlung verweisen [5]).

[1]) Vergl. die in diesem Heft erscheinende Abhandlung von A. Hantzsch und Otto W. Schultze.

[2]) Diese Berichte 28, 767. [3]) Diese Berichte 28, 769.

[4]) Die Formylphenylessigester scheinen in dieser Beziehung eine besondere Stellung einzunehmen, da in solchen Isomeriefällen die stärker sauren Eigenschaften gewöhnlich den Enolformen eigen sind.

[5]) Eingehend habe ich dieses Verhalten in einem am 10. Februar in der chemischen Gesellschaft zu Würzburg gehaltenen Vortrage besprochen.

Ein ganz ähnliches Verhalten ist nunmehr von **Hantzsch** und **Schultze** an der Lösung des Natriumnitrophenylmethans constatirt worden. Versuche, die ich an anderen Körpern angestellt habe und die fortgesetzt werden, deuten darauf hin, dass man die verschiedene Wirkung schwacher und starker Säuren (z. B. Kohlensäure und Schwefel- oder Salzsäure) auf alkalische Lösungen geradezu als **Methode zur Aufsuchung labiler Isomerer von verschiedener Acidität** wird benutzen können.

Würzburg, 6. März 1896.

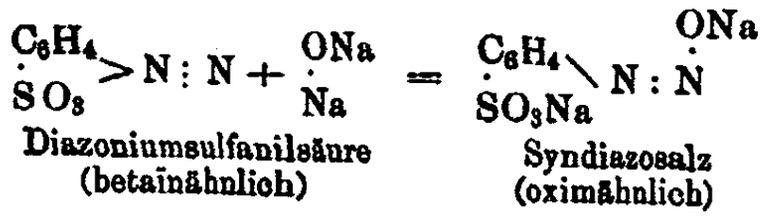
---

127. D. Gerilowski und A. Hantzsch: Weiteres über die stereoisomeren Salze aus Diazosulfanilsäure.

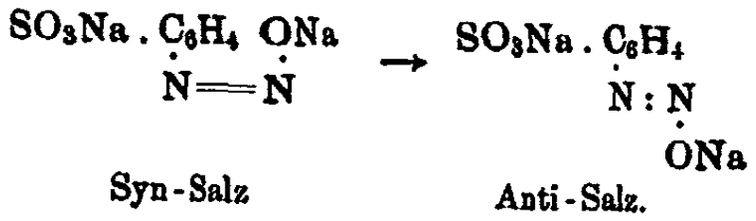
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. März.)

Wie wir in unserer ersten Mittheilung[1]) nachgewiesen haben, lassen sich aus Diazosulfanilsäure oder richtiger aus Diazoniumsulfanilsäure durch Alkalien primär Synsalze isoliren, welche sich erst secundär in die stereoisomeren Antisalze umlagern. Diese Reactionen erfolgen nach dem Umwandlungsschema:



Diazoniumsulfanilsäure (betainähnlich) — Syndiazosalz (oximähnlich)



Syn-Salz — Anti-Salz.

Von diesen Salzen war das Natriumsalz der Synreihe deshalb besonders wichtig, weil es im Gegensatz zu dem schwer rein darzustellenden **Griess**'schen normalen Diazobenzolkalium den ersten relativ leicht erhältlichen Repräsentanten der normalen Diazotate, d. i. sterisch gesprochen, der Syn-Diazotate darstellt. Es hat nun damals bereits gezeigt werden können, dass dieses Syn-Salz dem Anti-Salz analog constituirt sein muss, d. i. nicht nach dem Ammonium- oder Diazoniumtypus, $SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\cdots}{\overset{}{N}} \cdot ONa$, gebaut sein kann, weil zufolge der kryoskopischen Untersuchung beide Salze im Wesentlichen

[1]) Diese Berichte 28, 2002.

in drei Ionen gespalten sind. Das Syn-Salz ist zwar schon danach, entsprechend seiner stark alkalischen Reaction, etwas stärker hydrolysirt als das Anti-Salz, keinesfalls aber in dem Maasse, wie es nach der Ammoniumformel gespalten sein müsste.

Nun geben die Methoden zur Bestimmung der Ionenzahl bekanntlich nur ein annäherndes Bild des Dissociationsgrades. Derselbe lässt sich nur durch das Leitvermögen genau bestimmen. Aus diesem Grunde hat der Eine von uns (Gerilowski) die beiden isomeren Salze, $C_6H_4<^{N_2ONa(1)}_{SO_3Na(4)}$, nach der bekannten Ostwald'schen Methode in dieser Richtung untersucht und zwar in Anbetracht der Wichtigkeit des Ergebnisses für die Theorie der Diazokörper mit der grössten Genauigkeit. Das Resultat ist völlig eindeutig im Sinne unserer Anschauung über die Natur der Diazometallsalze (Diazotate) ausgefallen.

Im Anschluss an diese Untersuchung werden ferner unsere früheren Annahmen über die gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen Diazonium und Syndiazo- bezw. Antidiazoverbindungen durch neue Beobachtungen ergänzt und in einigen untergeordneten Punkten berichtigt werden.

1. Ueber die saure Natur des Syn- und Antidiazocomplexes.

Da die isomeren Hydrate von Diazoverbindungen nicht bekannt sind, können ihre Affinitätsconstanten natürlich auch nicht direct bestimmt und verglichen werden. Jedoch ergiebt sich aus dem Verhalten ihrer Alkalisalze in wässriger Lösung wenigstens ein indirecter Vergleich des »normalen« Diazocomplexes mit dem »Iso«-Diazocomplex hinsichtlich seiner Stärke. In der That ergab die Bestimmung der Leitfähigkeit der zwei isomeren Salze nach einiger Uebung und bei Anwendung grösster Sorgfalt trotz der Zersetzlichkeit namentlich des normalen Salzes in wässriger Lösung und seiner Empfindlichkeit gegen die Kohlensäure der Luft, endlich auch trotz der Ansprüche, welche gerade diese physikalische Methode an die Reinheit der Präparate stellt, doch völlig befriedigende und eindeutige Resultate.

Da die Synsalze sich in wässriger Lösung schon bei mittlerer Temperatur leicht zersetzen, konnte ihre Leitfähigkeit nicht bei 25°, sondern wie die der Diazoniumsalze[1]) nur bei 0° bestimmt werden. Deshalb wurden auch die Lösungen des an sich beständigeren Antisalzes nur bei 0° untersucht. Ebenso wurde die durch Bildung von Carbonat sehr störend wirkende Kohlensäure, die schon während der Manipulationen leicht aus der Luft aufgenommen wird, thunlichst ausgeschlossen; die Lösungen von verschiedener Concentration wurden

[1]) Hantzsch und Semple, diese Berichte 28, 1738.

daher nicht immer durch successiv erfolgende Verdünnung von V_{32} bis auf V_{1024}, sondern bisweilen auch direct aus dem Salze bereitet und sofort gemessen.

Begonnen werde mit dem beständigeren Antisalz, bei dem die Verhältnisse auch einfacher liegen.

1. Leitfähigkeit des Antisalzes, $SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot ONa$

Das durch Kochen von *p*-Diazosulfanilsäure mit Natron direct ausfallende Antisalz[1]), welches deutlich alkalisch reagirte, analysenrein war und kein Krystallwasser enthält, ergab folgende Zahlen:

	v	32	64	128	256	512	1024
1.	μ	80.7	86.8	88.5	92.3	94.5	95.6
2.	μ	80.2	85.0	89.0	91.8	94.4	97.4

Dieses Salz wurde aus kalt bereiteter, concentrirter wässriger Lösung durch Alkohol gefällt und über Chlorcalcium getrocknet; es reagirte alsdann nur noch äusserst schwach alkalisch, enthielt aber zufolge der Analyse $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_2SO_4Na_2 + {}^1/_2 H_2O$.

Procente: Na 18.03.

Gef. » » 17.97, 17.80, 17.89.

Die Leitfähigkeit dieses einmal umkrystallisirten, mit $^1/_2 H_2O$ abgewogenen, aber auf wasserfreie Substanz berechneten Salzes betrug:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	80.2	85.9	90.3	93.5	95.9	97.7

Endlich die des nochmals umgefällten Salzes:

μ	80.2	85.3	89.2	92.6	95.0	97.0

Die Leitfähigkeit ist also trotz des Umkrystallisirens und trotzdem dadurch die alkalische Reaction fast verschwunden war, so gut wie constant geblieben. Reines Antisalz dürfte also wohl neutral reagiren und die alkalische Reaction durch eine Spur von Soda hervorgerufen worden sein, die indess äusserst gering gewesen sein musste, da sie sich nicht einmal durch die elektrische Methode nachweisen liess.

Die für den Zustand des Salzes in wässriger Lösung wichtige Zunahme der Leitfähigkeit Δ von $V_{32} - V_{1024}$ beträgt im Mittel 17.1 Einheiten. Die Zunahmen für die einzelnen Verdünnungen im Mittel sind:

v	32	64	128	256	512	1024
Δ	5.4	4.1	3.3	2.4	1.9	

Nun beträgt die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit Δ für die Natriumsalze aller in wässriger Lösung nicht hydrolytisch gespal-

[1]) Hantzsch und Gerilowski, diese Berichte 28, 2006.

tenen zweibasischen Säuren, ganz unabhängig von ihrer Constitution, von $V_{32}-V_{1024}$ nach Ostwald bezw. Bredig[1]) rund 20 Einheiten, aber bei der Temperatur von 25°.

Für die Temperatur 0° lagen noch keine Messungen vor. Wir haben deshalb zum Vergleich bei dieser Temperatur gemessen:

bernsteinsaures Natrium, $C_2H_4(COONa)_2$, bei 0°.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	80.40	86.03	90.32	93.79	96.71	99.16
Δ		5.63	4.29	3.47	2.92	2.45

$\Delta_{32-1024} = 18.76.$

Der Vergleich zwischen Natriumsuccinat und Natriumantidiazotat zeigt, dass sie in Wasserlösung in demselben Zustand sich befinden: denn die Differenzen $\Delta\mu_{32}-\mu_{1024}$ betragen für Succinat 18.8, für Diazotat 17.1 Einheiten. Ebenso sind die Zuwachse der Leitfähigkeit für die einzelnen Verdünnungen fast identisch und nehmen mit der Verdünnung selbst ganz gleichmässig ab. Das Antisalz ist also in Wasserlösung nicht hydrolysirt, das Antidiazohydrat ist also eine wohl ausgesprochene Säure, die aber demnach ziemlich schwach sein muss, da ihre Salze bekanntlich schon durch Essigsäure zersetzt werden.

2. Leitfähigkeit des Synsalzes, $\begin{matrix} NaSO_3 . C_6H_4 . N \\ NaO . N \end{matrix}$ (+ 4 H_2O).

Das genau nach unserer früheren Vorschrift wiederholt dargestellte, über Calciumchlorid zur Gewichtsconstanz getrocknete Synsalz ist wegen seiner Hygroskopicität rasch und nur in einem ganz trockenen Wagekasten abzuwägen und sofort in bereits vorher auf 0° abgekühltem Wasser zu lösen. Bei der Herstellung der Verdünnungen ist die Luftkohlensäure und vor allem die Laboratoriumsatmosphäre des allgemeinen Arbeitsraumes möglichst auszuschliessen. Die folgenden sechs Bestimmungen beziehen sich theilweise auf Salz von verschiedener Darstellung:

	v	32	64	128	256	512	1024
1.	μ	81.6	88.1	94.2	—	—	—
2.	μ	81.7	88.4	94.0	100.3	107.3	113.9
3.	μ	81.6	88.3	94.3	100.7	107.1	114.1
4.	μ	82.2	87.5	94.8	100.7	—	—
5.	μ	—	—	—	97.7	103.5	111.7
6.	μ	—	—	—	98.7	103.2	111.4

Diese Zahlen weichen nur bei den grössten Verdünnungen aus begreiflichen Gründen um einige Einheiten von einander ab. Ferner sind die Werthe für μ dann stets etwas höher, wenn sie sich, wie bei Versuch 2 und 3, auf Lösungen beziehen, die continuirlich verdünnt

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 222.

wurden; die direct hergestellten Verdünnungen von v = 256 sind stets etwas niedriger: ein directer Beweis für den Einfluss der Luft-Kohlensäure durch Bildung einer Spur von Natriumbicarbonat.

Im übrigen wird durch die Uebereinstimmung dieses aus Synsalz von verschiedener Herkunft erhaltenen Werthe bewiesen, dass dieses direct aus der alkalischen Lösung ausfallende normale Diazotat einheitlich ist. Allein die Genauigkeit dieser Zahlen und damit die Reinheit des so gewonnenen Synsalzes hat noch auf andere Weise controlirt werden können. Wie früher gezeigt wurde, enthält eine bei 0° hergestellte alkalische Lösung von freier Diazosulfonilsäure nur das Synsalz: Dasselbe isomerisirt sich bei 0° innerhalb kürzerer Zeit nur sehr langsam zum Antisalz. Eine so bereitete Lösung aus 1 Mol. Diazosulfonilsäure und 2 Mol. Natronlauge muss also mit einer Lösung des reinen Synsalzes identisch sein. Die mit aller Sorgfalt aus reinster Diazosulfanilsäure und reinster kohlensäurefreier Natronlauge [1]) bei 0° hergestellten Lösungen ergaben folgende Werthe der Leitfähigkeit:

	v	32	64	128	256	512	1024
1.	μ	80.3	86.3	92.0	98.2	—	—
2.	μ	80.9	86.5	92.1	99.2	—	—
3.	μ	—	—	92.2	98.2	104.9	112.6
4.	μ	81.0	86.9	92.9	—	—	—

Für die Genauigkeit der Resultate bürgt der Umstand, dass die Salzlösungen 1 und 2 einerseits, sowie 3 und 4 andererseits aus Natronlauge von verschiedener Herkunft stammen sowie dass für die Lösungen 2 und 3 Diazosulfanilsäure von verschiedener Darstellung genommen wurde.

Diese Zahlen stimmen nun unter einander ebenso gut überein, wie mit denen der aus festem Synsalz bereiteten Lösungen, wodurch sicher bewiesen wird, dass dieses direct aus der concentrirten Natronlauge ausgeschiedene feste Synsalz fast absolut rein ist.

[1]) Absolut reine Natronlauge bereitet man nach unseren Erfahrungen am besten folgendermaassen: Ein blankes Stück Natrium von unbekanntem Gewicht wird möglichst rasch in einem Körbchen von Silberdrahtnetz über Leitfähigkeitswasser in einer mit Wasserdampf ausgeblasenen Flasche aufgehängt, welches vor dem Einfluss der Luftkohlensäure durch Natronkalk geschützt ist, wobei man nur mit Rücksicht auf das gebildete Knallgas eine directe Berührung des Metalls mit dem Wasser zu vermeiden hat. Nach einigen Tagen ist das Natrium verschwunden. Man spült alsdann noch das an einem beweglichen Glasstab befestigte Körbchen durch Eintauchen in das Wasser ab, schüttelt um und entnimmt die erst zur Titration und nachher zur Bereitung der Salzlösungen bestimmten Volumina einer bereits von Anfang an nach Ostwald's Vorschrift in den Apparat eingeschaltenen Bürette.

Eine solche Natronlauge hält sich wochenlang fast unverändert, auch gerade für Leitfähigkeitsversuche.

Endlich aber war noch ein Fehler zu berücksichtigen, welcher allfällig auf die Werthe des Leitvermögens für das Synsalz einen Einfluss hätte haben können. Wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung erwähnten, und durch die später beschriebenen Titrationsversuche bestätigten, isomerisirt sich das Synsalz in wässriger Lösung langsam zum Antisalz. Diese Umlagerung erfolgt bei mittlerer Temperatur zwar merklich, aber bei 0^0 wenigstens in der für eine Versuchsreihe nöthigen Zeit (1 bis höchstens $1^1/_2$ Stunden) nachgewiesenermaassen ganz unmerklich. Denn die Werthe μ_{32} blieben zufolge wiederholter Versuche bei ein und derselben Lösung vor und nach den Messungen fast unveränderlich. So war z. B. μ_{32} einmal nach 2 Stunden um 0.2 Einheiten gestiegen, ein anderes Mal nach 5 Stunden um 0.8 Einheiten gefallen.

Der durch Isomerisation bedingte Fehler ist also zu vernachlässigen.

Die Differenz $\mu_{32} - \mu_{1024}$ beträgt für die aus festem Synsalz bereitete Lösung rund 30 Einheiten, für die indirect aus Diazosulfanilsäure und 2 Mol. Natronlauge bereitete rund 32 Einheiten, im Mittel also 31 Einheiten, gegenüber den 17 Einheiten des Antisalzes. Die Werthe des Synsalzes sind aber anfangs kaum grösser; sie nehmen erst mit der Verdünnung $v = 128$ stark zu: es sind das also untrügliche Zeichen dafür, dass das Synsalz in wässriger Lösung entsprechend seiner alkalischen Reaction etwas hydrolysirt ist. Der normale Diazocomplex ist also allerdings etwas schwächer sauer als der Isodiazocomplex. Allein die Hydrolyse ist trotzdem nicht sehr bedeutend. Denn nach den folgenden Versuchen ist die Leitfähigkeit von Syn- und Antisalz bei geringerer Verdünnung geradezu identisch:

	v	16	32	64
Synsalz	μ	74.6	80.7	87.0
Antisalz	μ	74.7	80.2	76.0

Normales und Iso-Salz sind also anfangs völlig gleichartig elektrolytisch gespalten. Syn und Anti sind also als Säuren nicht sehr verschieden stark. Zweitens haben wir die Syndiazogruppe mit der analog configurirten Oximgruppe verglichen und zwar durch die Bestimmung der

Leitfähigkeit von gewöhnlichem Anisaldoximnatrium,

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{NaO \cdot N}{CH}} (+ 2H_2O),$$

welches nach H. Goldschmidt [1]) dargestellt und natürlich ebenfalls bei 0^0 untersucht wurde:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	43.1	48.2	53.6	60.5	68.1	(75.2)
Δ	5.1	5.4	6.9	7.8		(7.1)

[1]) Diese Berichte 28, 2014.

μ_{1024} war leider nicht gut zu bestimmen wegen Unschärfe des Minimums am Telephon. Die Differenz $\mu_{32} - \mu_{1024}$ beträgt also rund 32 Einheiten.

Nun ist die analoge Zunahme der Leitfähigkeit des Synsalzes $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3Na \\ N_2ONa \end{matrix}$ allerdings fast gleich gross; sie enthält jedoch noch den Werth für die Sulfonsäuregruppe SO_3Na. Letztere verhält sich bekanntlich normal; ihr Zuwachs bei 0^0 beträgt, wie der einer Gruppe CO_2Na im bernsteinsauren Natron $C_2H_4(CO_2Na)_2$, etwa 8—9 Einheiten. Bleibt also für die Syndiazogruppe N_2ONa der Zuwachs von nur 31 —8 oder rund 23 Einheiten. Syndiazosalz ist also weniger hydrolysirt als das Oximsalz, oder der normale Diazocomplex $\begin{matrix} R.N \\ \vdots \\ HO.N \end{matrix}$ ist eine stärkere Säure als der ähnlich configurirte Oximcomplex $\begin{matrix} R.(CH) \\ \vdots \\ HO.N \end{matrix}$.

Noch stärker ist aber jedenfalls die Syndiazogruppe als die Oximgruppe von entgegengesetzter Configuration: $\begin{matrix} R.CH \\ \vdots \\ N.OH \end{matrix}$. Denn die nitrilbildenden Synaldoxime lösen sich nach H. Goldschmidt[1]) in der molekularen Menge Natronlauge überhaupt nicht einmal völlig auf. Deshalb konnte das isomere Anissynaldoxim überhaupt nicht elektrisch untersucht werden. An seiner Stelle wurde das freilich nicht ganz analoge Natriumsalz einer Oximidosäure, und zwar das des stabilen Oxims der Phenylglyoxylsäure, $\begin{matrix} C_6H_5.C.COOH \\ \vdots \\ N.OH \end{matrix}$, gemessen, da sich hier natürlich eine Lösung von 1 Mol. der Säure in 2 Mol. Natronlauge herstellen lässt.

Leitfähigkeit von $\begin{matrix} C_6H_5.C.COONa \\ \vdots \\ N.ONa \end{matrix}$:

v	32	64	128	256
μ	74.0	83.0	92.0	101.1
Δ		9.0	9.0	9.1

Dieses Oximsalz mit 2 Atomen Natrium zeigt also in der That eine noch stärkere Hydrolyse als das ebenfalls 2 Atome Natrium enthaltende Synsalz $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3Na \\ N_2ONa \end{matrix}$. Auch danach ist Syndiazo sicher stärker als Oxim.

Aus alledem folgt also mit noch grösserer Schärfe als durch die kryoskopische Untersuchung: Das normale Diazosalz aus Diazosulfanilsäure kann unmöglich nach Bamberger

[1]) Diese Berichte 28, 2017.

ein Diazoniumsalz $NaSO_3 . C_6H_4 . \underset{\cdots}{\overset{}{N}}\overset{}{N} . ONa$ sein. Denn der Complex $R . \underset{\cdots}{\overset{}{N}}\overset{}{N} .$ ist zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen von Diazoniumsalzen genau ebenso stark positiv, wie Ammonium oder wie Kalium. Eine Verbindung vom Typus $R . \underset{\cdots}{\overset{}{N}}\overset{}{N} . ONa$ müsste also, wenn sie im festen Zustande überhaupt existirte, jedesfalls in wässriger Lösung zuerst vollständig hydrolytisch in $R . \underset{\cdots}{\overset{}{N}}\overset{}{N} . OH$ und NaOH und dann elektrolytisch in die 4 Ionen $R . \underset{\cdots}{\overset{}{N}}\overset{}{N}$, OH, Na, OH gespalten werden. Nun beträgt schon die

Leitfähigkeit von NaOH bei 0°:

$v = 32$ $\mu = 128$ $v = 64$ $\mu = 129$

ist also ausserordentlich gross. Dazu käme noch die von Diazoniumhydrat, welche von der des Trimethylphenylammoniumhydrates oder der des Natrons selbst nicht wesentlich verschieden sein müsste. Entspräche also das normale Diazosalz dem Diazoniumtypus, so müsste seine Leitfähigkeit enorm viel (weit mehr als das Doppelte) grösser sein als die des Isodiazosalzes (Antisalzes). Thatsächlich ist die Leitfähigkeit des normalen Salzes bei mässiger Verdünnung überhaupt nicht grösser, als die des Antisalzes.

Das analoge Verhalten und damit die analoge Natur beider isomerer Diazosalz-Lösungen zeigt sich auch dadurch, dass sie beide durch 1 Mol. Natronlauge fast denselben Rückgang der Dissociation erhalten:

Leitfähigkeit von 1 Mol. Antisalz + 1 Mol. Natronlauge bei 0°:

$v = 64$ $\mu = 201.$

Additiv berechnet μ: (Natronlauge = 129 + Antisalz = 86) = 215. Differenz-Rückgang der Dissociation 14 Einheiten.

Leitfähigkeit von 1 Mol. Synsalz und 1 Mol. Natronlauge bei 0°:

$v = 64$ $\mu = 201.$

Additiv berechnet μ: (Natronlauge = 129 + Synsalz = 87) = 216. Differenz-Rückgang der Dissociation + 15 Einheiten.

Nicht unwichtig war schliesslich noch die Bestimmung der Leitfähigkeit der freien Diazosulfanilsäure und der aus 1 Mol. Diazosäure und nur 1 Mol. Natronlauge entstehenden Salzlösung.

Diazo(Diazonium)sulfanilsäure bei 0°:

$v = 64$ $\mu = 1.5.$

Die Säure leitet also ausserordentlich schlecht. Sie ist, wie wir schon aus der Bestimmung des Molekulargewichts schlossen, in wässe-

riger Lösung kaum dissociirt; sie ist auch danach betaïnartig constituirt:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N \equiv N \\ \vdots \\ SO_3 \end{matrix} \qquad C_2H_4 < \begin{matrix} N \equiv (CH_3)_3 \\ \vdots \\ CO_2 \end{matrix}$$

wie denn auch Betaïn nach Bredig [1]) nur etwa 60 mal stärker als Wasser ist. Die Analogie zeigt ausserdem wiederum die Gleichwerthigkeit von Diazonium mit einem Ammonium.

Leitfähigkeit der Lösung von 1 Mol. Diazoniumsulfanilsäure + 1 Mol. Natronlauge bei 0°:

	v	32	64	128	256	512	1024
1)	μ	41.7	44.3	47.5	49.3	52.5	57.7
2)	μ	41.2	45.2	46.7	49.2	52.6	57.5

Aus diesen Zahlen geht wenigstens sicher hervor, dass in dieser Lösung ein Salz $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3Na \\ N \cdot OH \\ \vdots \\ N \end{matrix}$ in erheblicher Menge nicht vorhanden sein kann. Denn dasselbe müsste dissociiren in $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3 \\ \vdots \\ N \\ \vdots \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ OH, \end{matrix}$ also factisch fast ebenso gut leiten wie Natronhydrat. Dass diese Lösung das Mononatriumsalz $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3Na \\ N \\ \vdots \\ HO \cdot N \end{matrix}$ enthält, haben wir früher durch ihr Verhalten (quantitative Entwicklung des Diazostickstoffs) indirect wahrscheinlich gemacht. Nun beträgt aber die molekulare Leitfähigkeit dieser Lösung etwas mehr als die Hälfte von der des Synsalzes. Dadurch und durch ihre alkalische Reaction wird es aber wahrscheinlich gemacht, dass in ihr auch zahlreiche Moleküle des Dinatriumsalzes, und in Folge dessen auch eine entsprechende Menge von Molekülen der nicht leitenden Diazoniumsulfonsäure enthalten sind.

Diese Lösung dürfte also mindestens drei Stoffe

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N_2 \\ \vdots \\ SO_3 \end{matrix}, \qquad C_6H_4 < \begin{matrix} N_2OH \\ SO_3Na \end{matrix}, \qquad C_6H_4 < \begin{matrix} N_2ONa \\ SO_3Na \end{matrix}$$

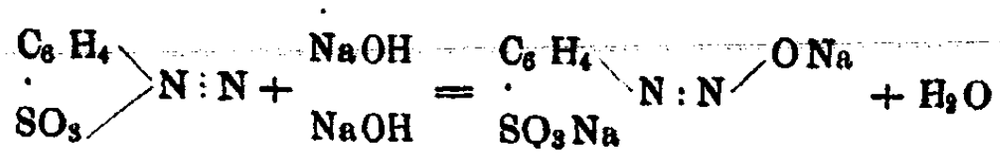
bezw. deren Ionen enthalten, also ein ziemlich complicirtes System darstellen, in welchem aber gerade das — vielleicht in kleinster Menge vorhandene — Mittelglied das reactionsfähigste ist. Dasselbe wird sich in dem Maasse in der Lösung regeneriren, als es durch seine Zersetzung oder Kuppelung verschwindet, d. i. das bewegliche Gleichgewicht stört.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 13, 303.

Ueber die gegenseitigen Uebergänge zwischen Diazonium-Syndiazo- und Antidiazotypus.

Hierüber kann man ebenfalls auf Grund der Leitfähigkeit viel mehr Klarheit erhalten, als dies nach den früheren Versuchen durch Titrationen bezw. Bestimmung des neutralen Punktes geschehen konnte. Die Leitfähigkeit der Lösungen von 1 Mol. Diazoniumsulfanilsäure in 1 oder 2 Mol. Natron, bei 0° rasch bereitet und sofort untersucht, bleiben zufolge der oben bereits mitgetheilten Bestimmungen wenigstens innerhalb kurzer Zeit fast unveränderlich. Da nun die Lösung aus 2 Mol. Natronlauge und 1 Mol. Diazosäure mit der des Synsalzes auch elektrisch identisch ist, so folgt daraus:

Die Umwandlung von Diazonium in Syndiazo unter dem Einflusse des Alkalis:



erfolgt so rasch, dass ihre Geschwindigkeit überhaupt nicht bestimmt werden konnte.

Unsere früheren Beobachtungen[1]), wonach diese Umwandlung deshalb allmählich erfolgen sollte, weil eine mit Baryt versetzte Lösung der Diazosäure erst langsam neutral wird, sind zwar richtig, nicht aber der daraus gezogene Schluss. Denn wie wir nachträglich bemerkt haben, scheidet sich in diesen, allmählich dunkler werdenden Lösungen langsam eine sehr geringe Menge eines Niederschlages ab, der, abfiltrirt und gewaschen, schwach kuppelte, und das in Wasser schwer lösliche, aber trotzdem nur langsam ausfallende, Baryumsalz darstellte.[2]) Da dieses wie das Natriumsalz in Lösung alkalisch reagirt, erklärt sich auf diese Weise, also nicht durch langsamen Uebergang von Diazonium in Syndiazo, das allmähliche Neutralwerden der vorher alkalischen Lösung.[3])

Auch die Umkehrung dieses Vorganges, d. h. die Rückverwandlung von Synsalz in Diazoniumsulfanilsäure unter dem Einfluss von Mineralsäuren, erfolgt ebenso mit unmessbar grosser Geschwindigkeit. Nach unseren neueren Versuchen werden frisch bereitete und bei 0° sofort mit Salzsäure versetzte Synsalzlösungen dann wieder neutral,

---

[1]) Diese Berichte 28, 2010.

[2]) Beiläufig bemerkt, geben beide Diazosalze in concentrirter Lösung mit Chlorbaryum schwere, sandige Niederschläge, von denen der aus Synsalz erhaltene, nicht aber der aus Antisalz direct kuppelt.

[3]) l. c. Seite 2010 Zeile 3 steht »Baryt (oder Alkali) Lösung«. Die Parenthese ist aus Versehen bei der Correctur stehen geblieben. Sie sollte gestrichen werden; denn die Alkalilösungen der Diazosäure bleiben (abgesehen von der Isomerisation) alkalisch.

wenn ungefähr 2 Mol. der Salzsäure hinzugefügt sind, was man noch schärfer als durch Tüpfeln auf Lackmus oder Curcuma dadurch erkennen kann, dass die durch Säurezusatz zuerst orange gewordene Lösung beim neutralen Punkt nahezu farblos (höchstens grünlich) wird.

Hiernach sind unsere früheren Angaben[1]) über das Verhalten des Synsalzes gegen Salzsäure zu berichtigen. Dieselben erklären sich dadurch, dass die betr. Versuche vorher gemacht wurden, ehe wir die Isomerisation des Synsalzes zum Antisalz in wässriger Lösung bei höherer Temperatur und auch zum Theil im festen Zustande erkannt hatten; sie bezogen sich theilweise auf ein Präparat, welches längere Zeit bei Sommerwärme im Schwefelsäure-Exsiccator aufbewahrt, also partiell isomerisirt worden war.

Im Gegensatz zum Synsalz werden die Lösungen des Antisalzes schon durch wenig Salzsäure anfangs deutlich sauer, nach einiger Zeit aber immer wieder neutral. Diese Erscheinung lässt sich in ein und derselben Lösung mehrmals in gleicher Weise beobachten und wohl nur so deuten:

Auch das Antisalz wird durch Säure in Diazoniumsulfanilsäure zurückverwandelt, aber doch nicht momentan, sondern mit einer direct messbaren Geschwindigkeit.

Endlich: Die allmähliche Isomerisation von Synsalz zu Antisalz, bei gewöhnlicher Temperatur bereits früher constatirt, liess sich auch bei 0° titrimetrisch nachweisen, erfolgt aber alsdann ausserordentlich langsam. Werden bestimmte Volumina einer auf 0° gehaltenen Synsalzlösung nach Verlauf mehrerer Stunden mit Salzsäure bis zum Eintritt saurer Reaction titrirt, so nimmt die hierzu nöthige Säuremenge langsam, aber fortwährend ab; es war also ganz langsam Antisalz gebildet worden.

Danach waren z. B. in einer $^1/_{100}$ Normallösung nach 4 Stunden etwa 4 pCt., und erst nach 22 Stunden etwa 25 pCt. Synsalz zum Antisalz isomerisirt.

Aber auch aus diesen Versuchen geht andererseits hervor, dass die Isomerisation innerhalb der für die Leitfähigkeitsbestimmungen erforderlichen Zeit (1, höchstens $1^1/_2$ Stunden) vernachlässigt werden kann.

Die Beziehungen zwischen Diazonium, Syndiazo und Antidiazo gestalten sich also folgendermaassen: Diazoniumsulfanilsäure wird durch Alkali augenblicklich in Syndiazosalz, das Syndiazosalz ebenso durch Säure augenblicklich in Diazoniumsulfanilsäure verwandelt. Das Synsalz isomerisirt sich langsam zu Antisalz, und so wird auch das Antisalz langsam durch Säure zu Diazonium zurückverwandelt, wohl weil intermediär erst die Syn-Stellung rege-

[1]) Diese Berichte 28, 2011.

nerirt wird. Auch hier zeigt sich also dieselbe — vielleicht durch Bildung intermediärer Additionsproducte — vermittelte, besonders innige Beziehung zwischen Diazonium und Syndiazo, wie sie in anderer Form zwischen Diazoniumchlorid und Syndiazocyanid nachgewiesen wurde. Denn es sei daran erinnert, dass Diazoniumchlorid durch Cyankalium spontan in Syndiazocyanid übergeht und dann durch Quecksilberchlorid ebenso rasch wieder in ein Diazonium-Quecksilbersalz verwandelt wird — während das Anticyanid hierbei intact bleibt.

Wichtig und für die sterische Auffassung der normalen Diazosalze als »Synsalze« allein maassgebend ist aber die nunmehr durch Zahlen bewiesene Thatsache: Nicht nur Iso-(Anti)-Diazohydrat, sondern auch normales (Syn)-Diazohydrat verhält sich in alkalischer Lösung wie eine Säure. Der Syndiazocomplex, R.NNOH, ist zwar etwas schwächer sauer als der isomere Antidiazocomplex; er ist aber ebenso sicher stärker sauer als die Oximgruppe, R.CH:NOH. Die sterischen Formeln geben ebenfalls einen vortrefflichen Ausdruck all dieser Beziehungen:

Wenn oximartige Körper in ihren beiden Stereoisomeren schwächer sind, als Diazohydrate in ihren beiden Isomeren (d. i. in Form der Alkalisalze), so steigert sich nach unseren Versuchen der saure Charakter beim Ersatz von (CH) durch $(N)^{III}$ im Allgemeinen. Aber auch im Speciellen zeigt die Anordnung der vier in Betracht kommenden Typen nach der Zunahme ihrer Stärke:

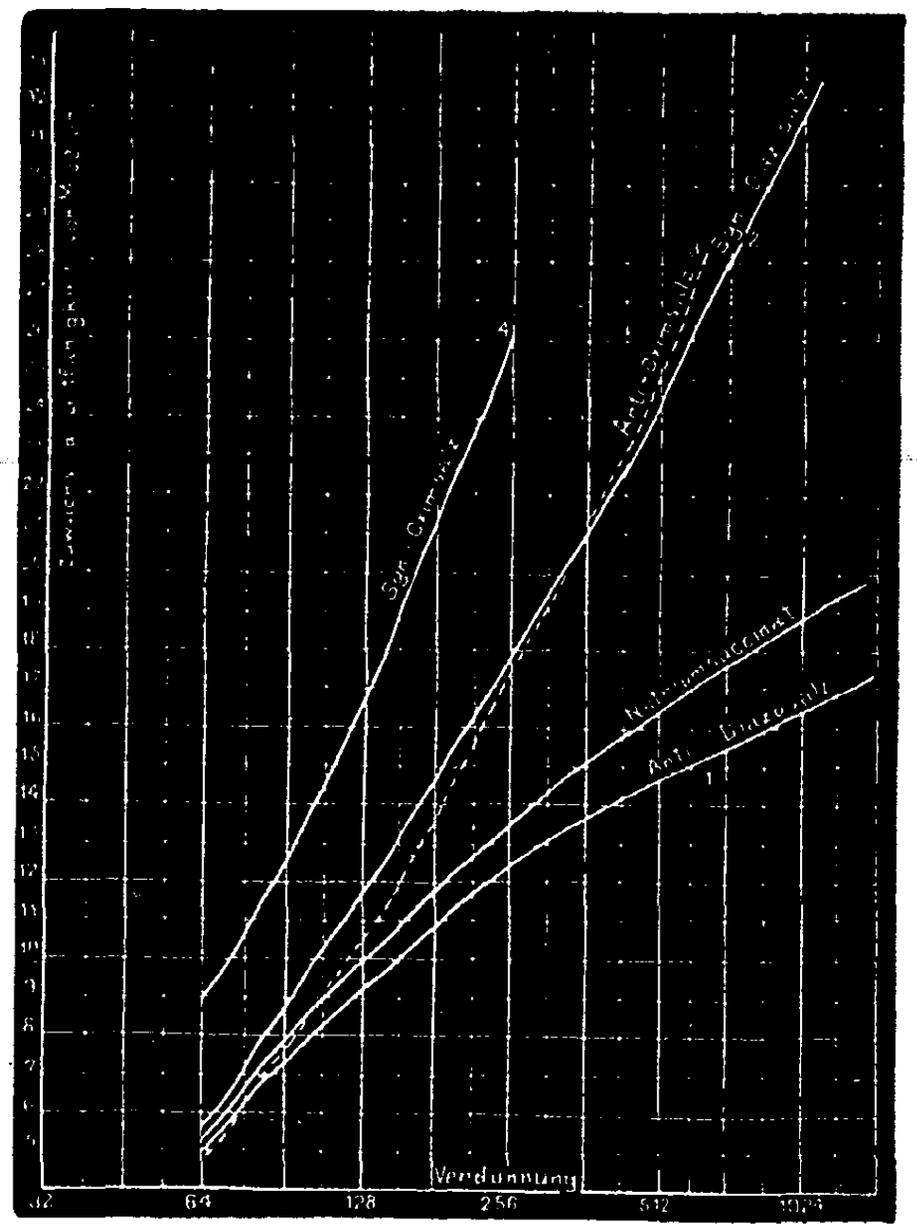
$$\begin{array}{cccc} R.\overset{\cdot\cdot}{C}.H & R.\overset{\cdot\cdot}{C}.H & R.\overset{\cdot\cdot}{N} & R.\overset{\cdot\cdot}{N} \\ \overset{\cdot\cdot}{N}.ONa & NaO.\overset{\cdot\cdot}{N} & NaO.\overset{\cdot\cdot}{N} & \overset{\cdot\cdot}{N}.ONa \end{array}$$

dass die Hydroxylgruppe, welche in Nachbarstellung zum Wasserstoff am wenigsten sauer ist, andererseits in Nachbarstellung zum Stickstoff am stärksten sauer sein muss: dass also Antidiazokörper stärkere Säuren sein müssen, als Syndiazokörper.

Die von Hrn. Bamberger geleugnete Parallele zwischen isomeren Oximen und isomeren Diazokörpern besteht also in weitgehendem Maasse. Sie zeigt sich ganz besonders anschaulich durch den Verlauf der Curven auf der folgenden Tabelle, welche das Verhalten der betr. Natronsalze in wässriger Lösung darstellen, und für welche als Abscisse die Verdünnungen, als Ordinate die Zuwachse der Leitfähigkeit von μ_{32} anfangend angenommen worden sind.

Hierbei werde nur noch darauf aufmerksam gemacht, dass sich die Curve 3 auf die des Antianisaldoximsalzes, also auf ein Salz mit nur einem Atom Natrium bezieht, während die anderen Curven Salzen mit 2 Atomen Natrium entsprechen. Nur deshalb fällt Curve 3 fast mit der des Syndiazosalzes (2) zusammen; ein Antialdoximsalz mit 2 At. Natrium würde sich selbstverständlich der

Curve 4 des Synaldoximsalzes, $C_6H_5 . CNONa . COONa$, viel mehr nähern. Ebenso würden die Curven von Syn- und Antisalz bei $v = 16$ sogar zusammenfallen, da ihre Leitfähigkeit alsdann identisch wird.



1. Antidiazosalz, $SO_3Na . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{N} . ONa$
2. Syndiazosalz, $SO_3Na . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{N} . NaO$
3. Antioximsalz, $CH_3O . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H . NaO . N$
4. Synoximsalz, $C_5H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . COONa . \overset{\cdot\cdot}{N} . ONa$

Dass nach alledem die Diazoniumformel der normalen Diazosalze hinfällig ist, dass Syn- und Antidiazosalze structuridentisch und stereoisomer sind, geht aus diesen Thatsachen unseres Erachtens einwandfrei hervor.

Nachschrift. Die im letzten Hefte enthaltenden Einwände des Hrn. Bamberger bei der Correctur dieser Arbeit zu erledigen, war nicht möglich, aber auch nicht nöthig, da durch dieselben unsere Schlüsse und Beweise nicht im geringsten alterirt werden.

Berichtigungen.

Jahrg. 28, Heft 19, S. 3078, Z. 10 v. o. lies: »**Ekenstein**« statt »Ehenstein«.
» 28, » 19, » 3082, » 3 v. u. lies: »**Leent**« statt »Weent«.
» 28, » 19, » 3085, » 5 v. u. lies »**1.008**« statt »1.003«.

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

Sitzung vom 9. März 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. Fritz Förster aus Dresden.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 16. März 1896.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Riedel, Frank A.,
Voigtländer-Tetzner, W.,
Mjöen, Dr. J. A., } Braunschweig;

Gerngross, L.,
Donat, H.,
Tagliani, R.,
Schwab, Otto,
Welsch, J.,
Levinger, Br.,
Schlumberger, A., } München;

Lawrence, W. T.,
Hübner, Fr.,
Rohrmann, E.,
Schellhorn, B.,
Kalantarjanz, A.,
Lorenz, H. F., } Berlin;

Heinig, A., Hannover;

Kettner, A.,
Breslauer, A.,
Darapsky, A.,
Weber, L., } Strassburg i. E.;

Degner, Dr. O.,
Rohrer, Dr. R., } Tübingen;

Boguski, J. J. von, Warschau;

Hardin, Dr. D., St. Petersburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Arnstein, Dr. Hugo, Jung-Woschitz, Böhmen (durch Fr. Feist und A. Meyenberg);
Piesch, Oscar, Technische Hochschule, Wien IV (durch H. von Perger und H. Meyer);
Weyl, Dr. C., Chem. Fabrik Lindenhof, Mannheim (durch F. Tiemann und G. Lemme);
Labhard, Hans, } Chemieschule, Mülhausen i. E.
Epstein, Stanislaus, } (durch E. Noelting u. H. Rupe.)

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 16. März 1896.

Anwesend die Herren: H. Landolt, E. Fischer, G. Kraemer, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, H. Thierfelder, F. Tiemann, W. Will.

25. Der Vorstand beschliesst, die folgenden Statutenveränderungen zu beantragen:

Dem § 2 statt der bisherigen die folgende Fassung zu geben:

Die Gesellschaft wird diesen Zweck durch alle ihr zu Gebote stehenden Mittel zu erreichen suchen, namentlich durch Veranstaltung regelmässiger Sitzungen, in welchen wissenschaftliche Vorträge gehalten sowie die Ergebnisse neuer Forschungen mitgetheilt und besprochen werden sollen, durch Herausgabe einer wissenschaftlichen Vereinszeitschrift, durch *andere gemeinnützliche chemische und besonders litterarisch-chemische Untersuchungen* und endlich durch Beschaffung einer Bibliothek zur Benutzung für die Mitglieder.

Dem § 8, Absatz 1 und Absatz 4, statt der bisherigen die folgende Fassung zu geben:

Jedes ordentliche und jedes ausserordentliche Mitglied zahlt jährlich einen Beitrag, welcher *hinfort* 20 *M* beträgt. Ausserdem zahlt zur Zeit jedes in Berlin oder in den unmittelbar angrenzenden Gemeindebezirken wohnende ordentliche Mitglied zur Bestreitung der Kosten für das Sitzungslocal u. s. w. und jedes ausserhalb des deutsch-österreichischen Postverbandes wohnende ordentliche wie ausserordentliche Mitglied wegen der höheren Postgebühren einen jährlichen Beitrag von 5 *M*.

Durch Zahlung eines einmaligen Beitrages von 500 ℳ an die Gesellschafts-Kasse werden die Mitglieder von der Zahlung *der oben bezeichneten* Beiträge dauernd entbunden[1]).

26. Die sub 32 im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 30. November 1895 in Aussicht genommene ausserordentliche General-Versammlung zur Beschlussfassung über die gestellten Anträge auf Statutenveränderungen soll auf Freitag, den 19. Juni 1896 anberaumt werden und die Veröffentlichung des Termins nebst der Tagesordnung am 13. April d. J. erfolgen.

27. Dem am 13. April d. J. zur Versendung kommenden Hefte der Berichte soll ein zweites Rundschreiben beigegeben werden, in welchem der Vorstand über die Ergebnisse des ersten Rundschreibens berichtet und die vereinzelten Bedenken, welche gegen die geplanten neuen Unternehmungen erhoben worden sind, widerlegt.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

128. Th. Curtius: Ueber Hydrazin, Stickstoffwasserstoff und die Diazoverbindungen der Fettreihe.

[Vortrag, gehalten in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 25. November 1895.]

Hochansehnliche Versammlung! Als mir vor einiger Zeit von Ihrem Vorsitzenden der ehrenvolle Auftrag zuging, meine Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie in einem zusammenfassenden Vortrage vor Ihnen heute darzulegen, und ich bei mir überlegte, ob und in welcher Weise ich diese umfangreiche Aufgabe in dem knapp bemessenen Raum einer Stunde lösen könne, wurde ich unwillkürlich daran zurückerinnert, wie vor etwa sechs Jahren ein College, als er über meine Leistungen befragt wurde, geäussert hatte: ich hätte eigentlich bisher nur eine Arbeit geliefert. Dieser Ausspruch hat in der That heute noch Gültigkeit; denn auch die mannigfachen Untersuchungen, welche ich seit jener Zeit hinzugefügt habe, betreffen im Wesentlichen nur die Fortsetzung, den Ausbau dieser einen Arbeit, der ich nunmehr 15 Jahre Thätigkeit gewidmet habe.

[1]) Anmerkung. Die Zusätze bezw. Abänderungen der Statuten sind durch cursiven Druck bezeichnet.

Um so lieber aber bin ich Ihrem Rufe heute hierher gefolgt, als meine Untersuchungen jetzt bis zu einem gewissen Abschlusse gediehen sind, bis zu einem Markateine, an dem ein kurzes Verweilen wohl gestattet ist, um den durchmessenen Weg noch einmal zu überblicken. Wollte ich diesem Abschlusse ein Motto unterlegen, so könnte ich sagen: »Es scheint dafür gesorgt, dass auch die Stickstoffketten nicht in den Himmel wachsen.«

Meine Herren! Wenn wir die zusammenhängende Reihe der Ihnen darzulegenden Untersuchungen mit einander betrachten wollen, so fallen drei Culminationspunkte besonders ins Auge, von denen aber nicht jeder selbstständig sich entwickelt hat, sondern einer aus dem anderen hervorgewachsen ist: Die Entdeckung der Diazofettsäureester, des Hydrazins und des Stickstoffwasserstoffs N_3H. Deren Bedeutung möchte ich Ihnen nun in kurzen Grundzügen auseinanderzusetzen versuchen.

Die Diazofettsäureester verdanken ihre Entstehung den Studien über die acidylirten Derivate der Amidofettsäuren. Ich hatte auf Kolbe's Veranlassung mich ausführlich mit Synthesen der Hippursäure [1]) und mit dem Spaltungsproduct der letzteren, dem Glycocoll [2]), zu beschäftigen begonnen. Es ergab sich dabei die Entdeckung von Säuren mit sehr langen, stickstoffhaltigen, offenen Ketten. Zu diesen gehört z. B. die Hippurylamidoacetylamidoessigsäure [3]) $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2COOH$. Solche Ketten wurden bei Versuchen, welche eine weitere Verlängerung erstreben sollten, stickstoffreicher, aber kohlenstoffärmer befunden; es entstanden hochschmelzende Körper von unbekannter Constitution, welche mit Wasser leimartig aufquellen und die Biuretreaction zeigen [4]).

Auf Grund derselben Gesichtspunkte wurde die Synthese der Acetursäure [5]) $CH_3CONHCH_2COOH$ geprüft. Beim Esterificiren der letzteren mit alkoholischer Salzsäure schied sich beim Eindampfen eine prächtig krystallisirte Substanz aus, während Essigester abgespalten wurde. So wurde der salzsaure Glycocollester entdeckt [6]), der erste Repräsentant der bis dahin so gut wie unbekannten fetten Amidosäureester. Die Auffindung dieses Körpers war überraschend, da nach alten Angaben das Glycocoll seiner Esterificirung hartnäckigen Widerstand entgegensetzte. Es ergab sich weiter, dass alle

---

[1]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **24**, 239; **26**, 145 diese Berichte 17, 1662.

[2]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **26**, 150.

[3]) Curtius, diese Berichte **16**, 756.

[4]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **26**, 202.

[5]) Curtius, diese Berichte **17**, 1663 ff.

[6]) Curtius, diese Berichte **17**, 1672.

Amidofettsäuren gut krystallisirte salzsaure Estersalze liefern [1]) und dass diese Esterificirung stets eine quantitative ist.

Natürlich wurde nach Beweisen dafür gesucht, dass dieser so mühelose Eintritt eines Alkyls sich im Carboxyl und nicht in der Amidogruppe des Glycocolls vollzieht: Durch Destilliren mit Soda zerfiel der trockene salzsaure Aethylester in Normalpropylamin und Kohlendioxyd.[2])

$$2\,HClNH_2CH_2CO_2C_2H_5 + Na_2CO_3 = 2\,NH_2CH_2C_2H_5 + 3\,CO_2 + 2\,NaCl + H_2O.$$

salzs. Amidoessigäthylester — Normalpropylamin

Salpetrige Säure sollte, falls das Alkyl am Stickstoff des Glycocolls sich befände, eine Nitrosoverbindung liefern. Auf Zusatz von Nitrit zu salzsaurer Glycinesterlösung fiel sofort ein gelbes Oel aus, welches bald darauf als Diazoessigester erkannt wurde [3]), d. h. als Essigester, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome vertreten sind.

Gleichzeitig aber wurde dem freien Glycocollester, welcher sich leicht aus dem salzsauren Salze abscheiden liess [4]), weitere Aufmerksamkeit geschenkt [5]). Die ungemeine Beweglichkeit seines Moleküls gegenüber der Starrheit desjenigen der Amidosäure selbst, fiel besonders auf.

Neben der Bildung des Glycinanhydrids wurde die spontan sich vollziehende Condensation des Esters zu einem leimartigen, die Biuretreaction zeigenden Körper beobachtet [6]), zu einem Körper, an den neuerdings bei Betrachtungen über die Eiweissstoffe von anderer Seite wieder angeknüpft worden ist.

Um Diazoessigester der Untersuchung leichter zugänglich zu machen, wurde nach bequemen Methoden zur Bereitung des Glycins gesucht. Ausser der Verbesserung jener altbekannten, welche von der Chloressigsäure ausgehen, wurde, späterhin allerdings erst, ein theoretisch interessanter und praktisch sehr durchführbarer Weg in der leichten Gewinnung des Nitrils der Amidoessigsäure aus Formaldehyd und Cyanammonium ermittelt. Formaldehyd und Cyanammonium vereinigen sich leicht in wässriger Lösung nach der Gleichung:

$$2\,HCHO + CNNH_4 = CH_2:NCH_2CN + 2\,H_2O$$

Methylenamidoacetonitril

---

[1]) Curtius, »Diazoverbindungen der Fettreihe«, München 1886 bei Straub S. 17 u. ff.

[2]) Curtius und Goebel: Journ. prakt. Chem. [2] 37, 163.

[3]) Curtius: Diese Berichte 16, 2230.

[4]) Curtius: Diese Berichte 16, 753.

[5]) Curtius und Goebel, Journ. prakt. Chem. [2] 37, 150 ff.

[6]) ibid. 172.

zu dem prächtig krystallisirenden Methylenamidoacetonitril, welches beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure glatt in Formaldehyd und salzsauren Glycinester zerfällt [1]).

Es zeigte sich ferner, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf alle Amidosäureester in der gleichen Weise unter Bildung von Diazoestern verläuft: Asparaginsäure, die Alanine, Tyrosin, Leucin, Serin lieferten Diazoverbindungen von den wesentlich charakteristischen Eigenschaften des Diazoessigesters. Diese Körper zeigen indessen mit Ausnahme des Diazosuccinaminsäureesters,

$$\begin{matrix} CN_2\,CO\,NH_2 \\ | \\ CH_2\,CO_2\,R \end{matrix},$$

weniger die handliche Natur des Diazoessigesters und sind ja zum Theil auch nur schwer zugänglich [2]).

Man kann auch die Gemische verschiedener Diazoester aus Leim oder eiweissartigen Stoffen aller Art unmittelbar durch successive Einwirkung von alkoholischen Säuren und Nitrit erhalten. Solche Gemische wurden z. B. aus Käse oder alten Wollenstoffen dargestellt und unmittelbar auf Hydrazin verarbeitet [3]). Ich pflege bei Vorlesungen innerhalb weniger Minuten nach diesem Verfahren nachzuweisen, dass im Hühnereiweiss Amidogruppen enthalten sind.

Die Diazofettsäureester [4]) sind in Wasser wenig lösliche, flüchtige Oele von charakteristischem Geruch, welche sich mit den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht mischen. Diazoessigester siedet gegen 140° im reinen Zustande nahezu unzersetzt. Gewaltsame Explosionen habe ich bei diesem Körper überhaupt nur sehr selten beobachtet. Er verpufft meistens nur unter Entwicklung einer weissen, zu Thränen reizenden Wolke, welche zum grossen Theil aus fein vertheiltem Fumarester besteht.

Die Diazoessigsäure existirt nur [5]) in Form ihrer Ester, des Amids und der Salze. Wir kennen normale Alkalisalze der Diazoessigsäure [6]) und Schwermetallsalze der Ester [7]).

Quecksilberdiazoessigester entsteht durch Auflösen von Quecksilberoxyd in ätherischem Diazoessigester. Die schön krystallisirende, aber nicht sehr haltbare Verbindung explodirt lebhaft durch Stoss [8]).

---

[1]) Curtius und Jay, diese Berichte 27, 59.
[2]) Curtius, diese Berichte 27, 959.
[3]) Curtius und Jay, diese Berichte 27, 776.
[4]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 404.
[5]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 112.
[6]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 407.
[7]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 410.
[8]) E. Buchner, diese Berichte 28, 215.

Diazobernsteinsäureester[1]), der im Uebrigen die Eigenschaften des Diazoessigesters zeigt, explodirt auch beim Destilliren im Vacuum mit ungemeiner Heftigkeit[2]). Durch wässriges Ammoniak wird in ihm leicht ein Oxäthyl durch Amid ersetzt. Es entsteht der prachtvoll krystallisirende Diazosuccinaminsäureester,

$$\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ CH_2CO_2R \end{matrix},$$

welcher selbst aus siedendem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden kann[3]).

Erhitzt man Diazoessigester unter geeigneten Bedingungen bis in die Nähe seines Siedepunktes, so zerfällt er schliesslich nach der Gleichung:

$$2CHN_2CO_2C_2H_5 = N_2 + C_2H_2\left\{\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}\right.$$

Diazoessigester — Fumarester

in Fumarsäureester und Stickstoff[4]). Man kann sehr reichliche Mengen des letzteren Körpers auf diesem Wege bereiten[5]).

Zunächst aber entsteht nach der Gleichung

$$4CHN_2CO_2C_2H_5 = 3N_2 + \begin{matrix} N{<}\begin{matrix} CHCO_2C_2H_5 \\ CHCO_2C_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ N{<}\begin{matrix} CHCO_2C_2H_5 \\ CHCO_2C_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

Diazoessigester — Azinbernsteinester

der noch stickstoffhaltige Azinbernsteinsäureester[6]), dessen unlösliches Baryumsalz leicht rein zu gewinnen ist. Bei diesem Körper habe ich mich vor 12 Jahren zum ersten mal der Bezeichnung zweier einfach untereinander gebundener, nicht hydrirter Stickstoffatome als »Azigruppe« bedient.

Diazobernsteinsäureester liefert bei freiwilliger Zersetzung einen schön krystallisirten, farblosen Azinbernsteinsäureester[7]), welcher mit dem aus Diazoessigester erhaltenen, nicht krystallisirbaren Ester aber isomer ist und bei weiterem Erhitzen keinen Fumarester, sondern

---

[1]) Curtius, diese Berichte 17, 953; Curtius und Koch, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 472 ff.

[2]) Curtius und Lang, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 562.

[3]) Curtius und Koch, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 475.

[4]) Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 127.

[5]) Gütige Privatmittheilung von Hrn. Prof. E. Buchner.

[6]) Curtius, diese Berichte 18, 1302.

[7]) Curtius und Koch, diese Berichte 18, 1299; Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 54.

einen anderen stickstofffreien Ester liefert. Vielleicht wird diese Reaction durch folgendes Schema ausgedrückt:

$$2\,\begin{matrix}CN_2CO_2C_2H_5\\ CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix} = N_2 + \begin{matrix}N:CCO_2C_2H_5\\ \quad\vdots\\ N:CCO_2C_2H_5\\ CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

Diazobernsteinester — as. Azinbernsteinester.

Ich will hier schon bemerken, dass diese beiden Azinbernsteinsäureester durch Hydrolyse mittels Säuren keine Hydrazinsalze abspalten.

Die Diazoessigsäure ist die Monocarbonsäure des Diazomethans CH_2N_2, dessen Entdeckung durch von Pechmann und dessen Eigenschaften in neuester Zeit die früher von mir angegebene Constitution des Diazoessigesters[1]) bestätigt haben: die Eigenschaften des Diazomethans und seiner Carbonsäure sind vollständig analoge.

Es giebt nur wenige Körper, welche mit Diazoessigester nicht unter Stickstoffentwicklung in Reaction gebracht werden können. Am heftigsten wirken Mineralsäuren, Halogene und Halogenwasserstoff, am langsamsten Kohlenwasserstoffe ein. Wasser, Alkohole, Phenole, organische Säuren reagiren erst beim Erwärmen.

Wenn Diazoessigsäure Stickstoff entwickelt, werden zwei Affinitäten am Methylkohlenstoff frei. Diese werden auf irgend eine Weise durch Reste der die Stickstoffabgabe bewirkenden Verbindung ersetzt, und zwar tritt vor allem das Bestreben hervor, eine dieser Affinitäten durch ein Wasserstoffatom zu befriedigen. Verbindungen, welche Hydroxyle oder Carboxyle enthalten, wirken lebhaft auf Diazoessigester ein: das Wasserstoffatom befriedigt die eine der frei gewordenen Affinitäten, alles übrigbleibende drängt sich an die Stelle der noch freien Affinität. Wasser erzeugt so aus Diazoessigsäure Glycolsäure, Alkohol Aethylglycolsäure, Essigsäure Acetylglycolsäure[2]), Pikrinsäure Pikrylglycolsäure[3]) u. s. w.

Aber auch schwieriger zu beschaffende Wasserstoffatome werden herbeigeholt, z. B. aus dem Amid des Anilins, aus der Aldehydgruppe der Aldehyde. So liefert Benzaldehyd Benzoylessigsäure[4]), wenn auch nur in geringer Menge. Halogenwasserstoffsäuren erzeugen die einfach halogenisirten Fettsäuren, die Halogene selbst ersetzen in der Diazoverbindung zwei Atome Stickstoff. So giebt Salzsäure Mono-

---

[1]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 110.

[2]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 412 ff.; Curtius und Schwan, Journ. prakt. Chem. [2] 51, 357 ff.

[3]) E. Buchner, diese Berichte 27, 3250.

[4]) Buchner und Curtius, diese Berichte 18, 2371.

chloressigsäure, Jod Dijodessigsäure; auch Cyan tritt substituirend ein [1]). Durch wässerige Säuren wird stets gleichzeitig Glycolsäure gebildet: concentrirte wässrige Salzsäure wandelt Diazoessigester noch nahezu vollständig in Chloressigester um, Fluorwasserstoff liefert auch in concentrirter wässriger Lösung nur Diglycolsäure [2])

$$2\,CHN_2CO_2R + H_2O = O{<}\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix} + N_2$$

Diazoessigester — Diglycolsäureester.

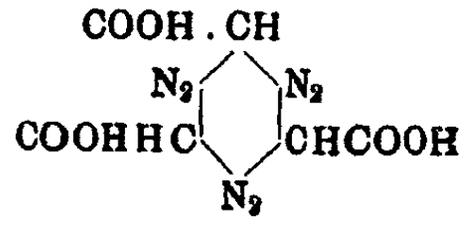
Je spontaner und lebhafter der Angriff des Mittels erfolgt, um so quantitativer verläuft die Gesammtreaction: der Stickstoffgehalt der Diazofettsäuren lässt sich durch Mineralsäuren, besser noch mit ätherischer Jodlösung bequem titrimetrisch ermitteln [3]).

Die Hydrazinsalze wurden gelegentlich einer Reaction entdeckt [4]), welche Diazoessigester durch die Einwirkung von concentrirten Alkalilaugen unter Umlagerung seines Moleküls erfährt. Diese Reaction ist eine höchst merkwürdige.

Während normales diazoessigsaures Alkali durch Zusatz von wässriger Schwefelsäure einzig unter Stickstoffentwicklung Glycolsäure bildet, liefert das Einwirkungsproduct von concentrirtem Alkali auf Diazoessigester beim Ansäuern eine herrlich krystallisirte, gelbe Säure von der Zusammensetzung, aber der dreifachen Molekulargrösse der Diazoessigsäure.

So wurden die Triazoessigsäure und ihre Derivate entdeckt, von denen die morgenrothen grossen Prismen des Aethylesters [5]), welche bei 110° unzersetzt schmelzen, in besonders wirksamem Gegensatze zu den schon unter — 20° schmelzenden, fast farblosen Diazoessigesterkrystallen stehen.

Ich habe die Triazoessigsäure als symm. Tricarbonsäure des Triazotrimethans aufgefasst [6]).

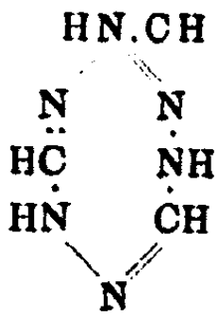


Die Ringnatur ihres Kernes äussert sich auch in der leichten Abspaltbarkeit aller Carboxyle in Gestalt von Kohlensäure, eine Er-

---

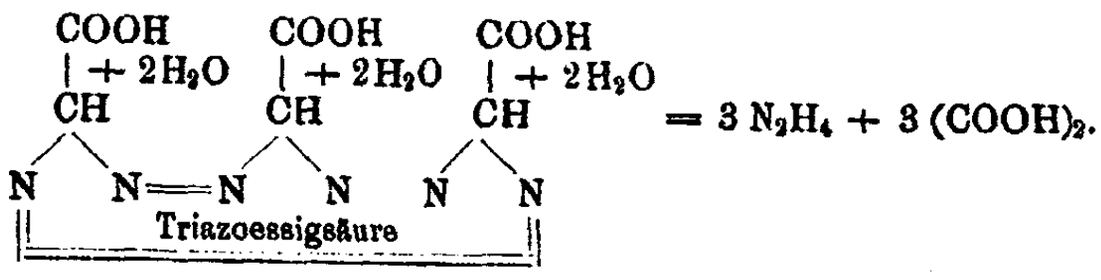
[1]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 412 ff.
[2]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 429.
[3]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 421.
[4]) Curtius, diese Berichte 20, 1632; Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 32.
[5]) Curtius und Lang, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 540.
[6]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 116 ff.

scheinung, welche allmählich schon weit unter dem Schmelzpunkte der Säure beginnt. Es hinterbleibt nicht das gefärbte Triazotrimethan, sondern in berechneter Menge das isomere, farblose, schön krystallisirende Trimethintriazimid, welchem sehr wahrscheinlich



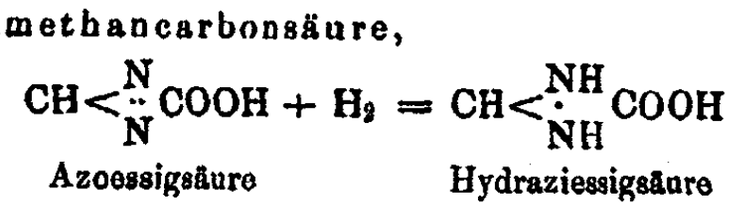
Trimethintriazimid

diese Constitution zukommt. Eine charakteristische Reaction auf alle Triazoverbindungen ist die Aufnahme von Sauerstoff unter dem Einfluss von Stickoxyden, wobei scharlachroth gefärbte Körper entstehen. Aus Triazoessigsäure bildet sich so eine um drei Sauerstoffatome reichere Säure, welche vielleicht als Triazoxyessigsäure zu betrachten ist. Triazoessigsäure zerfällt beim Erwärmen mit Säuren glatt unter Wasseraufnahme in Hydrazinsalz und Oxalsäure, welch' letztere dabei spontan viel Kohlensäure und Ameisensäure liefert [1]).

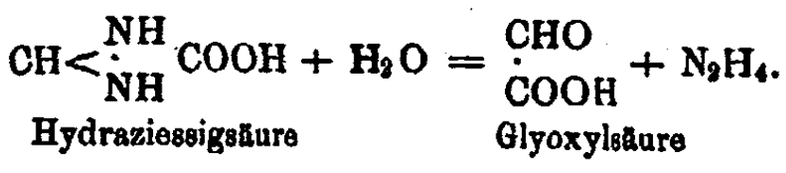


Während so die Entdeckung der Hydrazinsalze aus Triazoessigsäure ursprünglich nur auf einer zufällig aufgefundenen Polymerisirung des Diazoessigsäuremoleküls beruht, lag es nahe, nach Methoden zu suchen, welche eine unmittelbare Anlagerung von Wasserstoff an die Azogruppe bewirken mussten.

So entstand aus Azomethancarbonsäure durch Reductionsmittel die Hydrazimethancarbonsäure,



welche durch Mineralsäuren sofort in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfällt:

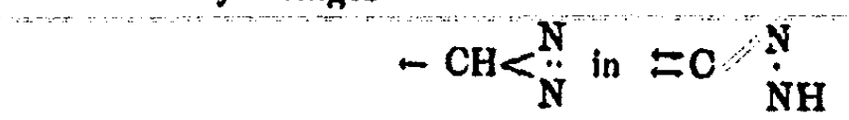


[1]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 123.

Diese Methode ist praktisch mit Eisenvitriol und Natronlauge bequem durchführbar[1]).

v. Pechmann hat in der neuesten Zeit eine ganz analoge Hydrirung der Azomethancarbonsäure mit schwefligsaurem Alkali durchgeführt. Die aus Sulfit und Diazoessigester leicht zu erhaltenden Salze des Sulfohydrazimethylencarbonesters zerfallen durch Hydrolyse glatt in Hydrazinsalz und Glyoxylsäureester.

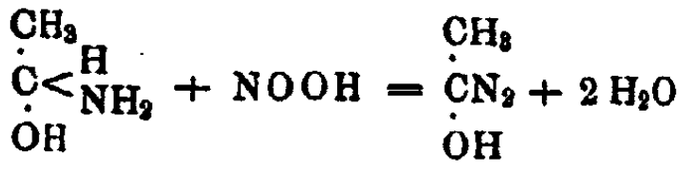
Auch die schöne Reaction von E. Buchner, welche die Verbindungen des Diazoessigesters mit ungesättigten Säuren zum Gegenstand hat, kann zu einer Hydrazinsynthese benutzt werden, indem hier ebenfalls die Azigruppe des Diazoessigesters zunächst hydrirt wird. Bei der Buchner'schen Reaction tritt eine einseitige Aufspaltung des Azomethylenringes



unter Wasserstoffwanderung zu Tage. Aus Fumarsäureester und Diazoessigester entsteht z. B. Pyrazolintricarbonsäureester, welcher unter der Einwirkung von concentrirten Säuren durch Hydrolyse Hydrazinsalz und eine noch nicht näher bekannte Oxysäure abspaltet. Diese Reaction ist jedoch zur Darstellung des Hydrazins praktisch wenig verwendbar.

Auch Diazomethan addirt, wie v. Pechmann gefunden hat, Fumarsäureester zu Pyrazolindicarbonester, aus welch' letzterem durch Spaltung mit Säuren ebenfalls Hydrazinsalze gewonnen werden können.

Um die Darstellung des Diazoessigesters zu umgehen, habe ich mich alsbald nach der Entdeckung der Hydrazinsalze bemüht, Nitrosamine aufzufinden, welche nach der Reduction eine Abspaltung des Stickstoffs in Gestalt von Hydrazin gestatteten. Bei einem Versuche, Aldehydammoniak durch Salpetrigesäure in Diazomethylcarbinol überzuführen,



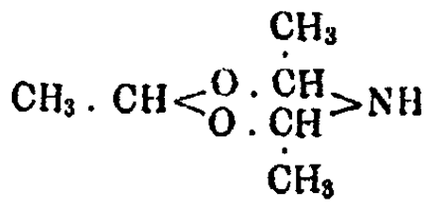
Aldehydammoniak — Diazoalkohol

hatte ich schon früher[2]) ein gelbes, wie Campher riechendes Oel erhalten, dessen Constitution später als das Nitrosamin des sogenannten Paraldimins, eines einfach imidirten Paraldehyds, erkannt wurde:

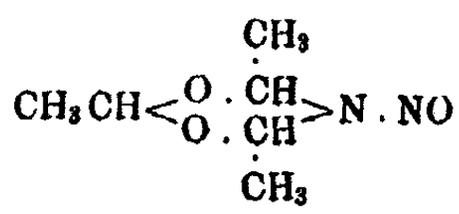
---

[1]) Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 31; diese Berichte 27, 775.

[2]) Curtius: »Diazoverbindungen der Fettreihe«, München 1886 bei Straub, S. 40.



Paraldimin



Nitrosoparaldimin.

Nitrosoparaldimin wurde zu Amidoparaldimin reducirt und aus letzterem durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Aldehyd und Hydrazinsulfat erhalten [1]). Diese Darstellung des Hydrazins hat nur theoretisches Interesse.

Die bald darauf in den glänzenden Arbeiten von Thiele durchgeführte Hydrolyse des aus dem Nitroguanidin durch Reduction gewonnenen Amidoguanidins zu Hydrazin, Kohlensäure und Ammoniak hat dagegen hervorragenden praktischen Werth, zumal gelbes Blutlaugensalz das Ausgangsmaterial bildet. Neuerdings ist es Duden gelungen, auch aus anorganischem Material, und zwar durch Reduction des Stickoxydkaliumsulfits Hydrazinsalze zu erhalten.

Nach den erwähnten Methoden werden die Säuresalze des Diamids erhalten, aus denen durch Destilliren mit Aetzalkalien das bei 119° constant siedende Hydrat, N_2H_4, H_2O, hervorgeht.

Erst in neuester Zeit ist es Lobry de Bruyn gelungen, nach seiner zur Darstellung des Hydroxylamins aufgefundenen Methode aus dem Diamoniummonochlorid mit wasserfreiem Natriummethylat das Diamid, N_2H_4, abzuscheiden. Auch durch Einwirkung von Baryumoxyd auf das Hydrat entsteht nach seinen Beobachtungen die wasserfreie Basis.

Das freie Diamid, N_2H_4, siedet merkwürdigerweise nur $5^1/_2{}^0$ niedriger als sein Hydrat. Die stark rauchende, brennbare, im Gegensatz zum Hydroxylamin nicht explosive Flüssigkeit erstarrt leicht. Die Krystalle schmelzen bei $+2^0$.

Die merkwürdigste und am meisten charakteristische Eigenschaft des Hydrazinhydrates bleibt immerhin seine eminent reducirende Kraft, welche aus Metallsalzlösungen, aus denen andere Reductionsmittel nur niedere Oxyde abscheiden, meistens sofort das Metall selbst liefert. Dem entspricht auch die ungemeine Giftigkeit des Körpers gegenüber hohen wie niederen Organismen.

Auch gegen manche Elemente verhält sich Hydrazinhydrat höchst eigenthümlich, so z. B. löst es die Halogene oder Schwefel sofort unter Bildung der betreffenden Wasserstoffverbindungen [2]). Zink wird ebenfalls langsam angegriffen und in ein schön krystallisirtes Salz verwandelt. Hier bleibt dem Experimentator noch mancherlei wichtige Beziehung zu erforschen übrig.

---

[1]) Curtius und Jay, diese Berichte 23 ff.

[2]) Curtius und Schulz, Journ. prakt. Chem. [2] 42, 521 ff.

Das Studium der Diammoniumsalze[1]) förderte mancherlei Interessantes zu Tage:

Das zweiwerthige Radical $(N_2H_6)'' = \overset{V}{N}H_3 \cdot \overset{V}{N}H_3$, oder das einwerthige Radical $(N_2H_5)' = \overset{III}{N}H_2 \cdot \overset{V}{N}H_3$ tritt nach Analogie des Radicals Ammonium, $(NH_4)'$, an Stelle von Wasserstoff in die Säuren ein. Es hat sich nun ergeben, dass die Substitution meistens durch das Radical $(N_2H_5)'$ erfolgt: Das Diamid verhält sich, ganz entgegengesetzt seiner eigentlich symmetrisch anzunehmenden Structur, NH_2NH_2, wie eine einsäurige Basis, eine Beobachtung, welche auch durch die physikalische Untersuchung des Körpers, namentlich durch R. Bach ihre Bestätigung gefunden hat. So zerfällt das Chlorid $N_2H_6Cl_2$ schon unter 100° in Salzsäure und das Chlorid N_2H_5Cl, welch' letzteres ohne Zerstörung der Substanz keine Salzsäure mehr verlieren kann. So existirt das Hydrat der Form N_2H_4, $2H_2O$ überhaupt nur in wässriger Lösung und geht beim Eindampfen in das unzersetzt siedende Hydrat $N_2H_5.OH$ über. Alle Diammoniumverbindungen, welche sich von dem Radical $(N_2H_5)'$ ableiten lassen, sind sehr beständige Körper.

Vergleicht man die Ammoniumdoppelsalze mit den Diammoniumdoppelsalzen[2]), so zeigen sich Analogien und wichtige Unterschiede. Was die Diammoniumsulfate anbelangt, so existiren zunächst keine Diammoniumalaune: das zweiwerthige Radical $(N_2H_6)''$ muss als solches den Erdalkalimetallen angereiht werden, wie das Ammonium zu den Alkalimetallen gehört.

Den Ammoniumsalzen $(NH_4)_2SO_4, R''SO_4 + 6H_2O$ entsprechen Diammoniumverbindungen $(N_2H_5)_2 . SO_4, R''SO_4$, in welchen R'' Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn, bedeutet, sämmtliche merkwürdigerweise wasserfrei, schwer löslich und sehr beständig. Sie fallen beim Vermischen der Salzlösungen der Componenten sofort aus. Nur das Magnesiumsalz existirt in der Diammoniumreihe nicht.

Dem Typus der Ammoniumdoppelchloride $NH_4Cl, R''Cl_2$ und $(NH_4Cl)_2, R''Cl_2$ entsprechen die analogen Diammoniumchloride, $N_2H_5Cl, R''Cl_2$ und $(N_2H_5Cl)_2, R''Cl_2$ der Elemente Hg, Cd, Zn, Sn.

Endlich finden sich in der Diammoniumreihe auch jene Verbindungen wieder[3]), welche bei den Ammoniumverbindungen als Addi-

---

[1]) Curtius, diese Berichte 20, 1632; Curtius und Jay, Journ. prakt Chem. [2] 39, 105; Curtius und Schulz, Journ. prakt. Chem. [2 42 523 ff.; Curtius und Schrader, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 311 ff.

[2]) Curtius und Schrader, Journ. prakt. Chem. 2, 50, 311.

[3]) Curtius und Schrader Journ. prakt. Chem. 2, 50, 341.

tionsproducte von Ammoniak an Metallsulfate oder Chloride betrachtet werden können. So entspricht der Verbindung $NiSO_4$, $6NH_3$ das Salz $NiSO_4$, $3N_2H_4$; oder der Verbindung $ZnCl_2$, $4NH_3$ der Körper $ZnCl_2$, $2N_2H_4$.

Betrachtet man das Diamid N_2H_4 auf Grund seiner Additionsfähigkeit an Metallsalze als zweiwerthiges Radical $\overset{V}{N}H_2 = \overset{III}{N}H_2$ so würde das Nickelsulfat-Diamid, wie das Nickelkohlenoxyd auf die mögliche Achtwerthigkeit dieses Elementes hindeuten:

$\overset{VIII}{Ni}\begin{matrix}SO_4\\(N_2H_4)_3\end{matrix}$	$\overset{VIII}{Ni}(CO)_4$
Nickelsulfat-Diamid	Nickelkohleoxyd.

Nachdem sich in der neuesten Zeit das freie Diamid als ganz beständige Verbindung erwiesen hat, mag hier besonders der Thatsache Erwähnung gethan werden, dass das Diimid N_2H_2 als solches nicht zu existiren scheint. Thiele hat die Bedingungen aufgefunden, unter denen durch Hydrolyse aus organischen Azoverbindungen dieser Körper entstehen müsste. Azodicarbonamid zerfällt aber z. B. nicht in Kohlensäure, Ammoniak und Diimid, sondern letzteres wird dabei sofort unter Stickstoffentwicklung weiter zersetzt.

Wir wollen nun, M. Hrn., den Stickstoffwasserstoff N_3H etwas näher betrachten, ehe wir zu seinen organischen Derivaten übergehen, oder bevor wir diejenigen organischen Körperklassen ins Auge fassen, welche mit Hülfe des Diamids entdeckt worden sind.

Eine wässrige Hydrazinhydratlösung kann durch Einleiten von sogen. Salpetrigsäuregasen unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln leicht in wässrige Stickwasserstoffsäure verwandelt werden[1]).

$$\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + NOOH = N_3H + 2H_2O.$$

Angeli bereitete aus Sulfat und salpetrigsaurem Silber Stickstoffsilber. Noelting lehrte eine praktisch durchführbare Methode, um, vom Anilin ausgehend, aus Para- und Ortho-substituirten Brom- oder Nitrodiazobenzolimiden durch Hydrolyse Stickwasserstoff abzuspalten. Thiele diazotirte das von ihm entdeckte Amidoguanidin und gewann so ebenfalls Stickwasserstoff.

Eine sehr wichtige Synthese führte Wislicenus aus, indem er Stickoxydul bei Gegenwart von Natrium mit Ammoniak condensirte, eine Methode, bei welcher das ungefährlich zu handhabende Stickstoffnatrium erhalten wird.

---

[1]) Diese Berichte 26, 1263.

Bekanntlich wurde der Stickstoffwasserstoff von mir bei Gelegenheit der Untersuchung der Säureazide entdeckt. Die dadurch gegebene Methode lässt sich auch praktisch in ausgezeichneter Weise verwerthen, indem man zunächst das wichtige und für den Kenner ganz ungefährliche Stickstoffammonium N_4H_4 als Ausgangsmaterial der Stickstoffwasserstoffverbindungen bereitet [1]):

Man verwandelt ein unlösliches Säureamid mittels Hydrazinhydrat in das Hydrazid, letzteres in das Azid und löst dieses Azid in heissem alkoholischem Ammoniak auf:

$$\underset{\text{Säureamid}}{RCONH_2} + N_2H_4 = \underset{\text{Säurehydrazid}}{RCONHNH_2} + NH_3$$

$$\underset{\text{Säurehydrazid}}{RCONHNH_2} + NOOH = \underset{\text{Säureazid}}{RCON_3} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Säureazid}}{RCON_3} + 2NH_3 = \underset{\text{Säureamid}}{RCONH_2} + \underset{\text{Stickstoff-ammonium.}}{N_3 . NH_4}$$

Stickstoffammonium bleibt in Lösung, das Ausgangsmaterial, das unlösliche Säureamid, wird fast in berechneter Menge zurückgewonnen, um denselben Umwandlungen von Neuem ausgesetzt zu werden. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether Stickstoffammonium rein aus. Ich komme auf diese Reactionen nachher noch zurück.

Ich habe die Stickstoffwasserstoffsäure nur einmal in wasserfreiem Zustande dargestellt [2]). Man gewinnt sie durch Trocknen der durch fractionirte Destillation concentrirten wässrigen Säure mittels Chlorcalcium als wasserhelle Flüssigkeit von unerträglichem Geruch, etwa vom Siedepunkte des gewöhnlichen Aethers. Sie bildet mit Wasser kein Hydrat. Nach diesen ersten Versuchen traten aber ohne jede Veranlassung bei gewöhnlicher Temperatur furchtbare Explosionen der wasserfreien Säure auf, bei deren einer mein damaliger Assistent leider sehr schwer verletzt wurde. Bei einem dieser Versuche, den ich allein ausführte, um das Molekulargewicht der Verbindung in der Barometerleere bei gewöhnlicher Temperatur zu bestimmen, trat glücklicherweise erst in dem Momente unbeschreiblich heftige Explosion unter glänzend blauer Lichterscheinung ein, als das Gläschen mit dem halben Zehntel Gramm Substanz die Oberfläche der Quecksilbersäule erreichte.

Wässrige Lösungen des Stickstoffwasserstoffs, auch ziemlich concentrirte, scheinen sich dagegen ohne Gefahr handhaben zu lassen, wenn man nicht eine Flamme der Flüssigkeit nähert.

---

[1]) Curtius, diese Berichte 24, 3341.

[2]) Curtius und Radenhausen Journ. prakt. Chem. [2] 43, 207.

Charakteristisch für Stickstoffwasserstoff ist die Eigenschaft, dass er dieselben schwerlöslichen Metallsalze erzeugt, wie Halogenwasserstoffe [1]). Diese Verbindungen sind sämmtlich äusserst explosiv. Sie lassen sich ohne Veränderung Jahre lang an der Luft oder unter Wasser aufbewahren. Die Salze der Alkali- und Alkalierdmetalle sind ebenfalls unveränderlich, gut krystallisirt und viel weniger explosiv. Dagegen zersetzen sich die Salze des Magnesiums, Zinks oder Aluminiums, welche man durch Auflösen der betreffenden Metalle in der verdünnten wässrigen Säure leicht gewinnt, schon beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Abscheidung von basischen Salzen und Hydroxyden.

Das sehr beständige und als Schiessmittel brauchbare Stickstoffammonium, welches bei der Explosion in idealer Weise in gasförmige Körper zerfällt, zeigt die interessante Zusammensetzung N_4H_4. Stickstoffammonium ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, aber nicht hygroskopisch. Es kann durch vorsichtiges Erhitzen wie Chlorammonium sublimirt werden. Das Stickstoffdiammonium $N_3 . N_2H_5$ bildet grosse hygroskopische Krystalle, welche beim Anzünden wie Schiessbaumwolle ruhig abbrennen.

Wir kennen demnach bis heute 5 Verbindungen des Stickstoffs, welche nur aus Stickstoff und Wasserstoff bestehen: Ammoniak NH_3, Diamid N_2H_4, Stickstoffwasserstoff N_3H, Stickstoffammonium N_4H_4, Stickstoffdiammonium N_5H_5. Das Diammoniumsalz $N_2H_6(N_3)_2 = N_8H_6$, entsprechend dem Diammoniumbichlorid $N_2H_6Cl_2$, existirt nicht.

Die Eigenschaften des Stickstoffwasserstoffs lehren uns die Thatsache, dass drei Atome Stickstoff einem Wasserstoffatom, oder dessen elementarem oder radikalem Substituenten, analoge Functionen ertheilen können, wie ein Halogenatom.

Den Beweis, dass das Hydrazinhydrat $N_2H_5 . OH$ in der That dieselbe Gruppe $NH_2 . NH_2$ enthalte, welche beim Amidiren des Anilins zu Phenylhydrazin entsteht, wurde in folgender Weise geführt:

Zunächst hatte sich ergeben, dass Hydrazinhydrat auf Halogenalkyle stets wie alkoholisches Kali wirkt. So bildet es mit Jodmethyl nicht Aethylhydrazin, $C_2H_5NHNH_2$, welches mit dem auf anderem Wege erhaltenen Körper hätte verglichen werden können, sondern Aethylen [2]):

$$C_2H_5J + N_2H_4 = C_2H_4 + N_2H_5J.$$

Es ergab sich, wie auch zu erwarten war, dass Phenylhalogene, oder Azide, oder Aniline durch Hydrazinhydrat nur dann substituirend

---

[1]) Curtius, diese Berichte 23, 3023; 24, 3341.

[2]) v. Rothenburg, diese Berichte 26, 865.

beeinflusst werden, wenn wenigstens zwei Nitrogruppen in der Para- und Orthostellung des Benzolkerns vorhanden sind. So konnte mit dem aus (1 . 2 . 4)-Dinitroanilin gewonnenen Dinitrophenylhydrazin das aus (1 . 2 . 4)-Bromdinitrobenzol bereitete (1 . 2 . 4)-Dinitrophenylhydrazin verglichen und identisch befunden werden [1]).

Sofort nach der Entdeckung der Hydrazinsalze wurde nach Analogie der bekannten Reactionen mit Phenylhydrazin die Einwirkung der Basis auf Aldehyde und Ketokörper ausführlich geprüft. Ich wurde anfangs bei diesen Versuchen von dem Gedanken geleitet, dass die beiden Amidogruppen des Diamids bei Condensationen sich stets gleichwerthig betheiligen würden. Indessen, wie das Hydrazin in anorganischen Verbindungen fast immer als e i n s ä u r i g e Basis auftritt, so ist auch seine Wirkung bei Condensationen mit organischen Körpern meistens eine e i n s e i t i g e, u n s y m m e t r i s c h e.

Auf Aldehyde wirkt ü b e r s c h ü s s i g e s Hydrazinhydrat unter Bildung der H y d r a z i n e, $R.CH:NNH_2$ ein [2]). Diese Verbindungen lagern sich leicht, oft schon in wässriger Lösung, in die sogenannten A l d a z i n e, $R.CH:N.N:CH.R$ und freies Hydrazin um

$$2\ C_6H_5CHNNH_2 = C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5 + N_2H_4$$

Benzalhydrazin — Benzalazin.

Die Aldazine [3]) sind gelbgefärbte, schön krystallisirte, in Wasser unlösliche Verbindungen. Sie dienen ganz besonders zur Charakteristik sowohl des Hydrazins, wie der Aldehyde.

Die Aldazine lassen sich zu Analogen des Hydrazobenzols reduciren [4]). Das aus Benzalazin entstehende Benzylhydrazin, $C_6H_5CH_2.NH.NH.CH_2C_6H_5$, lässt sich aber nicht zu der entsprechenden Azoverbindung $C_6H_5CH_2N:NCH_2C_6H_5$ oxydiren. Die ungesättigte Natur der Aldazine zeigt sich am besten in ihrem Verhalten gegen Halogene. Durch deren Eintritt wird eine ausserordentliche Lockerung des Stickstoffmoleküls in der Verbindung hervorgebracht. Das ziegelrothe Tetrabrombenzalazin, $C_6H_5CHBr.NBr.NBr.CHBrC_6H_5$ löst sich z. B. schon in kaltem Alkohol unter Stickstoffentwicklung und unter Bildung von Benzalbromid, resp. dessen Zersetzungsproducten, auf [4]).

$$C_6H_5CHBrNBrNBrCHBrC_6H_5 = N_2 + 2\ C_6H_5CHBr_2$$

Brombenzalazin — Benzalbromid.

Aus gewöhnlichen Ketonen und Hydrazinhydrat entstehen analog entweder K e t o n h y d r a z i n e, $R_2C:NNH_2$ [5]), oder aber

[1]) Curtius und Dedichen, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 241 ff.
[2]) Curtius und Pflug, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 535 ff.
[3]) Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 43.
[4]) Curtius und Quedenfeldt, diese Berichte 28, 2345.
[5]) Curtius und Pflug, Journ. prakt. Chem [2] 44, 540 ff.; Curtius und Rauterberg, 192 ff.

die den »Aldazinen« entsprechenden sobenannten »Ketazine« $R_2C:N.N:CR_2$ [1]).

Wie die Aldazine in der aromatischen Reihe, so bieten die Ketazine der Fettreihe das grösste Interesse [2]). Die letzteren sind stark riechende, giftige, in Wasser ziemlich lösliche Oele, welche unzersetzt sieden, aber unter besonderen Umständen in isomere Pyrazoline übergehen [3]). So entsteht aus Dimethylketazin beim Erwärmen mit Maleïnsäure glatt (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin,

$$(CH_3)_2C:N.N:C(CH_3)_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C:N.NHC(CH_3)_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Dimethylketazin. Trimethylpyrazolin.

derselbe Körper, welcher nach Analogie der Methode von E. Fischer aus Mesityloxyd und Hydrazinhydrat sich spontan bildet [4]):

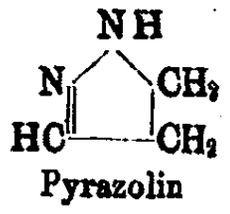
$$\underset{\text{Mesityloxyd}}{C(CH_3)_2:CHCOCH_3} + N_2H_4 = \underset{\text{Mesitylhydrazin}}{C(CH_3)_2:CHC(:N.NH_2)CH_3}$$

$$= \underbrace{C(CH_3)_2.CH_2.C(:NNH)CH_3}_{\text{Trimethylpyrazolin.}}$$

Diese Umlagerung der Ketazine in Pyrazoline tritt nur dann ein, wenn mindestens eine Methylgruppe unter den Substituenten des Azimethylens $CH_2:N.N:CH_2$ sich befindet. Methylpropylketazin lagert sich in Metyldipropylpyrazolin um, Diäthylketazin nicht in Triäthylpyrazolin [5]).

Auch die Stammsubstanz der Pyrazolinderivate, das Pyrazolin selbst konnte durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acroleïn nach E. Fischer's Vorgang erhalten werden [6]). Das zunächst entstehende Acrylhydrazin, $CH_2:CH.CH:N.NH_2$, lagert sich spontan in die Basis um:

$$\underset{\text{Acrolein}}{CH_2:CH.CHO} + N_2H_4 = \underset{\text{Acrylhydrazin}}{CH_2:CH.CH:N.NH_2} =$$



Pyrazolin

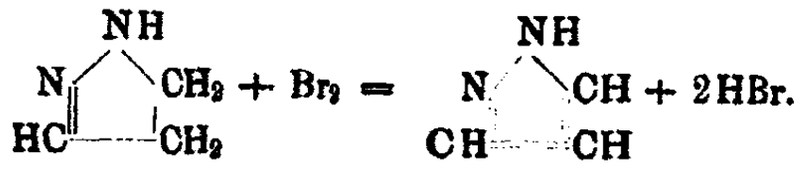
Pyrazolin bildet ein bei 144° unzersetzt siedendes Oel, welches durch Kochen mit Säuren kein Hydrazin mehr abspaltet, während die fetten Ketazine schon in der Kälte durch verdünnte Säuren hy-

---

[1]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 96 ff.
[2]) Curtius und Thun, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 103 ff.
[3]) Curtius und Foersterling, diese Berichte 27, 770 ff.
[4]) Curtius und Wirsing, Journ. prakt. Chem. (2) 50, 535.
[5]) Gütige Privatmittheilung von Hrn. cand. chem. Zinkeisen.
[6]) Curtius und Wirsing, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 51.

drolysirt werden. Besonders charakteristisch für Pyrazolinsalze ist die Eigenschaft, Holzpapier äusserst intensiv gelb zu färben und mit Diazobenzolen unter Farbstoffbildung zu reagiren, Reactionen, welche die (3) (5.5) substituirten, erwähnten Pyrazoline in keiner Weise zeigen.

Pyrazolin ging durch Behandeln mit Brom sofort in Pyrazol über:



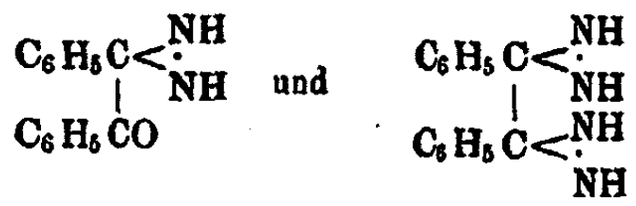
Pyrazolin — Pyrazol

Letzteres war schon vorher von Balbiano aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat bereitet worden, nachdem es E. Buchner zuerst aus Diazoessigester und Acetylendicarbonsäureester unter Abspaltung der Carboxyle des zunächst entstehenden Pyrazoltricarbonsäureesters erhalten hatte.

Die energische Einwirkung der ungesättigten Säuren charakterisirt die Azomethangruppe ganz besonders. Die Vereinigung zwischen Acetylendicarbonester und Diazoessigester vollzieht sich, wie Sie sehen, spontan unter gewaltiger Wärme und Lichtentwicklung. Das Product erstarrt trotzdem nach kurzer Zeit zu reinem Pyrazoltricarbonester.

Auf die Ketogruppen der Orthodiketone sowohl, wie auf diejenige der α-Ketosäureester wirkt Hydrazinhydrat in der sonst nicht üblichen Weise ein, dass der Ketosauerstoff durch die Hydrazigruppe $(NHNH)''$ substituirt wird. So entstehen aus Benzil, oder Diacetyl die entsprechenden Hydraziverbindungen, in denen eine oder zwei Ketogruppen substituirt sind [1]).

z. B.



Hydrazibenzoylphenylmethylen [2]) Bisphenylbenzoylhydrazimethylen [2])

Diese Körper zeigen vollständig anderes Verhalten, wie die entsprechenden Hydrazine mit der Gruppe $(C:NNH_2)''$. Letztere geben bei der Oxydation zunächst unbeständige Tetrazone, dann unter Stickstoffabspaltung Ketazine [3]);

---

[1]) Curtius und Thun, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 168 ff.
[2]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 96 ff.
[3]) Curtius und Rauterberg, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 200 ff.

z. B. $2\,(C_6H_5)_2C:NNH_2 = (C_6H_5)_2C:N.N:N.N.C(C_6H_5)_2 = N_2 +$
Hydrazin Tetrazon

$(C_6H_5)_2C:N.N:C(C_6H_5)_2.$
Ketazin

Hydrazibenzil, $C_6H_5C<\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}$, $\begin{matrix}\\ |\\ CO\end{matrix}C_6H_5$, geht dagegen in das in prächtig rothen Krystallen erscheinende Azobenzil über:

$$\underset{\text{Hydrazibenzil}}{C_6H_5C<\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}\begin{matrix}\\ |\\ CO\end{matrix}C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{Azobenzil}}{C_6H_5C<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\begin{matrix}\\ |\\ CO\end{matrix}C_6H_5}$$

welches ganz die Eigenschaften der Azomethanderivate zeigt.[1]) So liefert es mit Brom unter Stickstoffentwicklung Dibromdesoxybenzoïn:

$$\underset{\substack{\text{Benzoylphenylazomethan}\\ \text{(Azobenzil)}}}{C_6H_5C<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\begin{matrix}\\ |\\ CO\end{matrix}C_6H_5} + Br_2 = \underset{\substack{\text{Dibromdesoxy-}\\ \text{benzoïn}}}{\begin{matrix}C_6H_5CBr_2\\ C_6H_5CO\end{matrix}} + N_2$$

Bishydrazibenzil liefert analog bei der Oxydation eine Disazomethanverbindung, welche aber sehr schnell in Stickstoff, Wasser und Tolan zerfällt[2]).

$$\underset{\text{Bishydrazibenzil}}{\begin{matrix}C_6H_5C<\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ NH\end{matrix}\\ |\\ C_6H_5C<\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ NH\end{matrix}\end{matrix}} + O_2 = \underset{\text{Bisazobenzil}}{\begin{matrix}C_6H_5C<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\\ |\\ C_6H_5C<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\end{matrix}} + 2H_2O = \underset{\text{Tolan}}{\begin{matrix}C_6H_5C\\ \|\\ C_6H_5C\end{matrix}} + 2N_2 + 2H_2O.$$

Während ferner Benzophenonhydrazin, $(C_6H_5)_2C:N.NH_2$, beim Erhitzen Hydrazin abspaltet und in das entsprechende Ketazin übergeht[3]):

$$\underset{\text{Benzophenonhydrazin}}{2\,(C_6H_5)_2C:NNH_2} = \underset{\text{Ketazin}}{(C_6H_5)_2C:N.N:C(C_6H_5)_2} + N_2N_4,$$

zerfällt Hydrazibenzil, $C_6H_5C<\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}\begin{matrix}\\ |\\ CO\end{matrix}C_6H_5$, beim Erhitzen in Stickstoff und Desoxybenzoïn[4]):

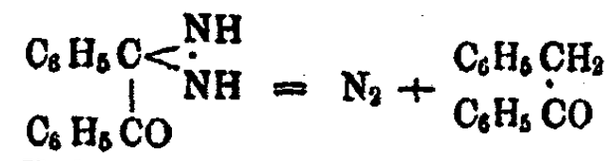
---

[1]) Curtius und Lang, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 544 ff.; Curtius und Thun, 182.

[2]) Curtius und Thun, Journ. prakt. Chem. [1] 44, 186.

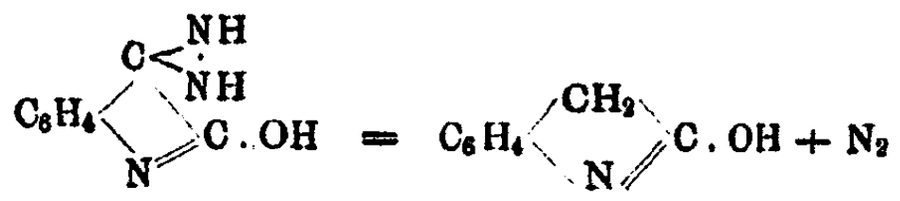
[3]) Curtius und Rauterberg, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 200.

[4]) Curtius und Thun, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 172 ff.



Hydrazobenzil Desoxybenzoïn,

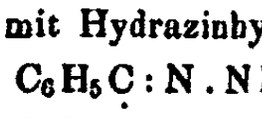
Hydraziisatin, welches ebenfalls eine echte Hydrazigruppe enthält, in Stickstoff und Pseudooxindol, resp. durch Umlagerung des Moleküls in Stickstoff und Oxindol[1]):



Hydraziisatin Pseudooxindol

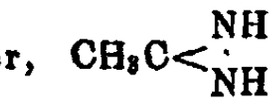
Oxindol.

Alle diese Reactionen verlaufen sehr quantitativ. Benzoïn selbst giebt, als Ketonalkohol, mit Hydrazinhydrat das normale Hydrazin,



Benzoïnhydrazin.

welches durch sein Verhalten gegen Säuren sehr eigenthümlich charakterisirt ist[2]).

Hydrazinhydrat und Brenztraubensäureester vereinigen sich zu α-Hydrazipropionester,  , welcher die Anwesenheit seiner Hydrazigruppe dadurch zu erkennen giebt, dass er mit Quecksilberoxyd in α-Azopropionester, 

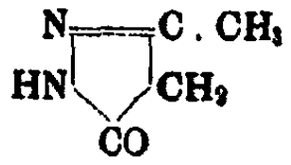
übergeführt wird[3]). Es gelang mir, diesen letzteren Körper auch durch Diazotiren von α-Alaninester, $CH_3CH.(NH_2)CO_2R$, darzustellen, bei dem Stande der damaligen Kenntniss von den Azomethanderivaten ein äusserst wichtiger Beweis für die Constitution dieser Verbindungen[4]).

Auf β- und γ-Ketosäureester wirkt Diamid ganz wie Phenylhydrazin ein, nur entstehen hier meistens spontan die ringförmigen Ketten der Pyrazolon- und Pyridazinonderivate, deren wesentlichster Unterschied von den entsprechenden Phenylhydrazinderivaten der ist, dass sie am Stickstoff nicht mehr durch Phenyl substituirt sind.

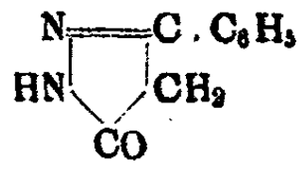
---

[1]) Curtius und Thun, Journ. prakt. Chem. [2], 44, 187 ff.
[2]) Curtius und Blumer, Journ. prakt. Chem. [2] 52, 117 ff.
[3]) Curtius und Lang, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 554 ff.
[4]) Curtius und Lang, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 560 ff.

Aus Acetessigester und Hydrazinhydrat entstand das (3)-Methylpyrazolon [1]), aus Benzoylessigester das analoge (3)-Phenylpyrazolon [2]). Es würde uns zu weit führen, der zahlreichen Derivate zu gedenken, welche von diesen Körpern nach Analogie der entsprechenden Verbindungen, welche sich vom Phenylhydrazin ableiten, dargestellt und beschrieben worden sind.

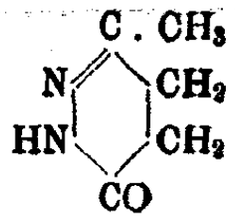


(3)-Methylpyrazolon.

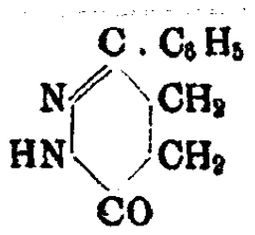


(3)-Phenylpyrazolon.

Aus Lävulinsäureester und Hydrazinhydrat bildete sich ganz entsprechend das (3)-Methylpyridazinon, aus Benzoylpropionsäureester die analoge Phenylverbindung



(3)-Methylpyridazinon.



(3)-Phenylpyridazinon.

Das »Pyridazinon« steht in derselben Beziehung zum »Pyridazin«, wie das »Pyrazolon« zum »Pyrazol« [3]).

Sämmtliche Pyridazinon- und Pyrazolonderivate sind gut krystallisirte Substanzen. Der grossen Beständigkeit des fünfgliedrigen Pyrazolonringes steht die sehr viel geringere des sechsgliedrigen Pyridazinonringes gegenüber. Auch die Grundsubstanz der Pyrazolonderivate das Pyrazolon selbst darzustellen ist mit Hülfe des Diamids gelungen. v. Rothenburg zeigte nicht nur, dass aus Oxalessigester und Hydrazinhydrat (3) Pyrazoloncarbonester entsteht, sondern, dass auch Acetylendicarbonester mit Hydrazinhydrat denselben Körper bildet, indem das Wassermolekül des Hydrates den Acetylendicarbonester zunächst in Oxalessigester umwandelt. Durch Destillation des Kalksalzes der Pyrazoloncarbonsäure wurde das Pyrazolon selbst, wenn auch wohl nicht in reinem Zustande erhalten. Aus Propiolester und Hydrazin entsteht nach den Untersuchungen v. Rothenburg's ebenfalls Pyrazolon. Das Pyrazolon scheint nach den vorliegenden Beobachtungen nicht die Beständigkeit seiner Derivate, z. B. gegen Säuren zu besitzen.

---

[1]) Curtius, Physik.-Medizinische Societät Erlangen, Juli 1888, Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 52; Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 508 ff.

[2]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 515 ff.; v. Rothenburg, Journ. prakt. Chem. [2] 52, 24 ff.

[3]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 522 und 529 ff.

Auch das hydrirte Pyrazolon, das Pyrazolidon hat v. Rothenburg aus Acrylsäure und Hydrazinhydrat bereitet. Es bildet eine scharf Pyrazol-ähnlich riechende Flüssigkeit, welche durch Eisenchlorid wieder zu Pyrazolon oxydirt wird.

Ob auch der unbeständige sechsgliedrige Kern der Pyridazinonderivate, das Pyridazinon aus Succinylameisenester und Hydrazin gewonnen werden kann, ist durch v. Rothenburg noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Wohl aber entsteht auf diesem Wege der (3)-Monocarbonester des Pyridazinons.

Es würde uns zu weit führen dieser und anderer Ringschliessungen mittels Hydrazinhydrat hier ausführlicher zu gedenken. Zu solchen Körpern würde z. B. weiter auch das höchst beständige Einwirkungsproduct von Phtalsäureanhydrid auf Hydrazin[1]) zu rechnen sein, welches eine starke Säure repräsentirt und dessen Constitution durch die Formel: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,NH\\CO\,.\,NH\end{matrix}$ ausgedrückt wird, oder jenes 4-Bis-3-Methylpyrazolon, welches durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinester entsteht.

$$\begin{matrix}CH_3CO\,CH\,.\,CO_2C_2H_5\\CH_3CO\,CH\,.\,CO_2C_2H_5\end{matrix} + 2N_2H_4 = \begin{matrix}N\,.\,NH\\CH_3\,.\,C\,.\,CH\,.\,CO\\CH_3\,.\,C\,.\,CH\,.\,CO\\N\,.\,NH\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$$

Diacetbernsteinester — (4) Bis (3) Methylpyrazolon.

Jedenfalls hat das Hydrazin uns die drei Stammsubstanzen zahlreicher wichtiger Verbindungen, das Pyrazol, das Pyrazolin und das Pyrazolon bescheert.

In der letzten Zeit habe ich die Condensation von Hydrazin mit organischen Säuren: die Säurehydrazide, entsprechend den Säureamiden, und deren Umwandlungsproducte durch salpetrige Säure: die Säureazide, entsprechend den Säurehalogeniden, ausführlich untersucht.

Ich will versuchen, in der kurzen Zeit, welche mir noch zur Verfügung steht, Ihnen einen flüchtigen Ueberblick über die wichtigsten Thatsachen dieser Untersuchungen zu geben.

Hydrazinhydrat wirkt auf Säureester[2]) ganz allgemein in der Weise, dass die Oxalkylgruppe durch den Hydrazinrest $(NHNH_2)'$ er-

---

[1]) Foersterling, Journ. prakt. Chem. [2] 51, 371 u. f.

[2]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 519 u. f.

[3]) Curtius, diese Berichte 23, 3023 ff; Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 273 ff.; G. Struve, 295 ff.; O. Trachmann, 51, 165 ff.; Schöfer u. Schwan, 180 ff.; Curtius und Schwan, 353 ff.; Foersterling, 371 ff.; Curtius, 52, 210 ff.; A. Struve und Radenhausen, 227 ff.; Curtius, 243 ff.; Radenhausen 433 ff.; Curtius u. Heidenreich, 454 ff.

setzt wird. Es entstehen die primären Säurehydrazide RCO. $NHNH_2$. Wie die Säureester, reagiren auch die Amide, Chloride oder Azide mit Hydrazin. Diese Reactionen verlaufen zum Theil schon spontan in der Kälte.

Die primären Säurehydrazide sind gut krystallisirte, farblose Substanzen, welche in Alkohol oder Wasser mehr oder weniger löslich sind. Durch Säuren oder Alkalien werden nur die fetten Hydrazide leicht wieder in ihre Componenten gespalten. Sie sind basischer als die Säureamide, indem sie mit Mineralsäuren beständige Salze liefern. Durch Erhitzen oder durch Einwirkung von Jod gehen sie in die secundären, symmetrischen Hydrazine, RCONH.NHCOR, über, welche man auch durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Säureester auf das primäre Hydrazid herstellen kann:

$$\underset{\text{Benzhydrazid}}{2\,C_6H_5CO\,NH\,NH_2} = \underset{\text{Dibenzoylhydrazin}}{C_6H_5CO\,NH\,NH\,CO\,C_6H_5} + N_2H_4$$

$$\underset{\text{Formhydrazid}}{2\,HCO\,NH\,NH_2} + 2\,J_2 = \underset{\text{Diformylhydrazin}}{HCO\,NH\,NH\,COH} + 4\,HJ + N_2$$

$$\underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CO\,NH\,NH_2} + \underset{\text{Benzoëester}}{C_6H_5COOC_2H_5} = \underset{\text{Dibenzoylhydrazin}}{C_6H_5CO\,NH\,NH\,COC_6H_5} + C_2H_5OH.$$

Die aromatischen secundären symmetrischen Säurehydrazine sind in Wasser unlösliche, farblose mikrokrystallinische Substanzen von indifferentem Charakter. Auch entsprechende Verbindungen der Fettreihe, z. B. Diformylhydrazin, HCONHNHCOH, sind schwerer löslich, wie die primären Hydrazide.

Besonders charakterisirt sind alle primären Säurehydrazide durch ihre Condensationsproducte mit Aldehyden, RCONHN:CHR, welche in Wasser vollkommen unlöslich und, im Gegensatz zu den Aldazinen RCH:N.N:CHR farblos als tertiäre Hydrazine zu betrachten sind.

Die aromatischen Säureazide[1]) sind ausserordentlich einfach, sowohl durch Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure, als auch von Diazosalzlösung auf die primären Säurehydrazide zu erhalten.

$$\underset{\text{Hydrazid.}}{R\,CO\,NH\,NH_2} + NOOH = \underset{\text{Azid.}}{R\,CO\,N_3} + 2\,H_2O$$

$$\underset{\text{Hydrazid.}}{R\,CO\,NH\,NH_2} + \underset{\text{Diazobenzolsulfat.}}{C_6H_5N_2SO_4H} = \underset{\text{Azid.}}{R\,CO\,N_3} + \underset{\text{Anilinsalz.}}{C_6H_5NH_2SO_4H_2}$$

Im letzteren Falle entsteht also das betreffende Azid neben Anilinsulfat.

---

[1]) Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 285 ff.

Ich habe gezeigt, dass bei dieser Reaction intermediär ein sobenanntes »Buzylenderivat« entsteht[1]).

$$C_6H_5CONHNH_2 + C_6H_5N_2OH = C_6H_5CO.NH.NH.N_2C_6H_5 + H_2O$$

Benzhydrazid. Diazobenzol. Phenylbenzoylbuzylen.

Diese Körper können unter Umständen isolirt werden, zerfallen aber meist spontan nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONHNHN_2C_6H_5 = C_6H_5CON_3 + C_6H_5NH_2$$

Benzoylphenylbuzylen. Azid. Anilin.

in Säureazid und Anilin.

Unter bestimmten Bedingungen kann sich aber auch das Buzylenderivat in Säureamid und Diazobenzolimid spalten:

$$C_6H_5CONHNHN_2C_6H_5 = C_6H_5CONH_2 + C_6H_5N_3$$

Benzoylphenylbuzylen. Benzamid. Azid.

Ganz analog entsteht aus Diamid und Diazobenzol entweder Anilin und Stickwasserstoff:

$$C_6H_5N:N.NHNH_2 = C_6H_5NH_2 + N_3H$$

intermed. Buzylenderivat

oder Diazobenzolimid und Ammoniak:

$$C_6H_5N:N.NHNH_2 = C_6H_5N_3 + NH_3$$

intermed. Buzylenderivat.

Die Existenz sobenannter Buzylenderivate, welche von dem ungesättigten Stickstoffwasserstoff $NH_2NHN:NH$ = »Buzylen«, einem Analogon des Kohlenwasserstoffs Butylen $CH_3CH_2CH:CH_2$ ableitbar sind, giebt uns Andeutungen darüber, dass offene Ketten mit vier Stickstoffatomen noch möglich sind. Indessen gelang es bisher nicht, diese Ketten stabiler zu machen, oder gar als Stickstoffwasserstoff zu isoliren.

Die aromatischen Azide sind in Wasser unlösliche, in andern Mitteln leicht lösliche, farblose, feste Körper von niedrigem Schmelzpunkt und stechendem, giftigen Geruch. Beim Erhitzen verpuffen sie mehr oder weniger heftig, jedoch meist bei Temperaturen, welche beträchtlich über ihrem niedrigen Schmelzpunkte liegen.

Die Säureazide der Fettreihe sind flüchtige, explosive Körper, welche sich sämmtlich, mit Ausnahme der Azide der Ameisensäure und Oxalsäure $HCON_3$ und $(CON_3)_2$, deren Chloride ja auch nicht existiren, darstellen lassen und zum Theil sehr schön krystallisiren.

Alle Säureazide zeigen die charakteristischen Eigenschaften der Säurechloride oder Bromide, auch in physikalischer Hinsicht; daneben aber auch besondere Eigenthümlichkeiten.

Während wir bei der Betrachtung des Stickstoffwasserstoffs schon gesehen haben, dass die Azide unter der Einwirkung von Alkalien

[1]) Curtius: Diese Berichte 26, 1263 ff.

glatt in Stickstoffmetalle und Säuresalze zerfallen, werden sie durch Wasser oder Alkohol, auch noch durch einige andere Substanzen in höchst charakteristischer Weise unter Umlagerung verändert[1]).

So entsteht aus Benzazid und Wasser unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung Diphenylharnstoff

$$2\,C_6H_5CON_3 + H_2O = 2\,N_2 + CO_2 + C_6H_5NHCONHC_6H_5$$

Azid. — Diphenylharnstoff.

Durch Alkohol entsteht unter Stickstoffentwicklung das betreffende Urethan

$$C_6H_5CON_3 + C_2H_5OH = C_6H_5NHCO_2C_2H_5 + N_2$$

Azid. — Phenylcarbaminsäureester.

Diese Reactionen verlaufen ausserordentlich glatt. Ebenso bewirkt Brom Umlagerung; es entsteht Stickstoff und Dibromcarbanil

$$C_5H_5CON_3 + Br_2 = C_6H_5NCOBr_2 + N_2$$

Azid. — Dibromcarbanil.

Alle Azide zeigten in dieser Weise analoge Umlagerung, 1 Mol. Stickstoff geht fort, das zurückbleibende Stickstoffatom vertauscht mit dem Carbonyl seinen Platz und wandert an den Kern resp. den Kohlenstoffrest der ursprünglichen Säure. Diese Umlagerung der Azide giebt uns ein bequemes Mittel an die Hand, um Carboxyl durch Amid zu ersetzen, und zwar einzig durch wenig gewaltsame und sehr glatt verlaufende Reactionen:

Man esterificirt die Säure, verwandelt den Ester in das Hydrazid, dieses in das Azid und kocht letzteres mit Alkohol. Es entsteht das höchst beständige Urethan, das durch concentrirte Säuren Salze der gewünschten Aminbase abspaltet, welch' letztere das Amid nun an der Stelle enthält, an welcher vorher die Carboxylgruppe sich befand.

$$C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_5CO_2C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5CONHNH_2 \longrightarrow$$

Säure. — Ester. — Hydrazid.

$$C_6H_5CON_3 \longrightarrow C_6H_5NHCO_2C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5NH_2$$

Azid. — Urethan. — Base.

Auch Säurehydrazide wirken unter Stickstoffentwicklung auf Azide ein. Ich hoffte anfangs hierbei Derivate des Stickstoffwasserstoffs, $NH_2.NH.NH_2$, des »Prozans«[2]), erhalten zu haben. Aber auch

---

[1]) Curtius: Journ. prakt. Chem. (2) 50, 289 ff.; Curtius, diese Berichte 27, 778.

[2]) Curtius: Diese Berichte 24, 3343 ff.; Journ. prakt. Chem. (2) 50, 293; T. S. Hofmann: Ueber Phenylcarbaminsäurehydrazid, Inaug.-Dissert. Kiel 1895.

hier tritt Umlagerung ein: Die gewonnenen Körper sind Derivate des Semicarbazids $NH_2CONH.NH_2$ [1]).

$C_6H_5CONH.NH.NHCOC_6H_5 \rightarrow C_6H_5NH.CONHNHCOC_6H_5$

Dibenzoxylprozan. Phenylbenzoylsemicarbazid.

Es würde uns zu weit führen, wenn wir weiter auf Einzelheiten bei den Säureaziden und Säurehydraziden näher eingehen wollten. Lassen sie mich nur noch erwähnen, dass es namentlich bei der Kohlensäure gelungen ist, eine Reihe von interessanten und zum Theil sehr einfach zusammengesetzten, in diese Klassen gehörigen Verbindungen herzustellen [2]).

Dahin gehört z. B. das Semicarbazid $CO<^{NH\,NH_2}_{NH_2}$, das Carbohydrazid $CO<^{NH\,NH_2}_{NH\,NH_2}$, der Hydrazi- und Azocarbonester $\overset{NH\,CO_2\,C_2\,H_5}{\underset{NH\,CO_2\,C_2\,H_5}{|}}$ und $\overset{N\,CO_2\,C_2\,H_5}{\underset{N\,CO_2\,C_2\,H_5}{\vdots}}$ welch' letzterer durch rauchende Salpetersäure aus der Hydraziverbindung entsteht und ein dunkelgelbes, wenig explosives Oel bildet. Aus Hydrazicarbonsäureester konnte durch Einwirkung von Hydrazinhydrat der Doppelharnstoff $CO<^{NH.NH}_{NH.NH}>CO$, eine starke Säure, dargestellt werden. Ebenso gelang es das dem Chlorkohlenoxyd $COCl_2$ entsprechende Stickstoffkohlenoxyd CON_6, das Carbazid, ein äusserst explosives Oel zu gewinnen, endlich auch den Stickstoffkohlenester N_3CO_2R zu bereiten. —

Ich bin an dem Marksteine angelangt, von dem aus, nach rückwärts schauend, ich den Weg Ihnen zu beschreiben versuchte, welchen mich meine Untersuchungen geführt haben. Nach vorwärts schweift der Blick in noch wenig angebautes, unvollkommen, oder noch gar nicht gekanntes Land. Wenn ich denselben noch einmal zurücklenke, so gedenke ich dankbar der beiden Männer, welche meine treuen Führer allzeit gewesen sind: Der Eine, der Entdecker der Diazokörper überhaupt, Peter Griess, ist nur zu früh von uns gegangen; der andere, in dessen Gegenwart ich heute vor Ihnen sprechen durfte, der Entdecker des Phenylhydrazins, der Begründer des Hydrazins, ist Emil Fischer, den wir mit Stolz den Vorsitzenden unserer Gesellschaft nennen.

---

[1]) Curtius und Heidenreich, Diese Berichte 27, 55 ff., 773, 2684; Journ. prakt. Chem. (2) 52, 454 ff.

[2]) loc. cit.

129. O. Hinsberg und J. Pollak: Ueber einige Abkömmlinge des Dichlorchinoxalins.

(Eingegangen am 7. März.)

$\alpha\beta$-Dichlorchinoxalin, $C_6H_4<\begin{matrix}N:C.Cl\\N:C.Cl\end{matrix}$.

Das zu unseren Versuchen verwendete Dioxychinoxalin wurde nach der von Hinsberg [1]) angegebenen Methode durch Zusammenschmelzen von *o*-Phenylendiamin mit überschüssiger Oxalsäure bei 160° hergestellt. Es zeigte die von Bladin [2]) angeführten Eigenschaften.

Die Ueberführung der Dioxyverbindung in Dichlorchinoxalin erfolgt am besten durch Erhitzen mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid in einer Retorte im Oelbade auf 160°. Dichlorchinoxalin krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 150°; es ist leichtlöslich in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser. Die beiden Chloratome zeigen, wie schon früher beim Dichlortoluchinoxalin beobachtet wurde, Ammoniakbasen und Alkalien gegenüber starke Reactionsfähigkeit.

Analyse: Ber. für $C_8H_4N_2Cl_2$.

Procente: N 14.07.

Gef. » » 14.2.

Fluoflavin, $C_6H_4<\begin{matrix}N:C.NH\\N:C.NH\end{matrix}>C_6H_4$.

Erwärmt man 1 Mol. Dichlorchinoxalin mit 2 Mol. Orthophenylendiamin, am besten unter Zusatz von etwas trockenem Kochsalz, welches als Verdünnungsmittel dient, im Oelbad auf 120—130°, so tritt die durch folgende Gleichung veranschaulichte Reaction ein:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N:C.Cl\\N:C.Cl\end{matrix} + 2\,C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N:C.NH\\N:C.NH\end{matrix}>C_6H_4 + C_6H_4(NH_3Cl)_2.$$

Das Product derselben wird zunächst mit Wasser ausgekocht, dann, um kleine Mengen von Fluorindin zu entfernen, mit Alkohol und Eisessig gewaschen und schliesslich aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so stark gelbgefärbte Nadeln, welche über 360° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln — ausgenommen Eisessig in der Wärme — sehr schwer löslich sind. Die Eisessiglösung ist intensiv gelbgefärbt und zeigt eine starke gelbgrüne Fluorescenz; es hat uns dies veranlasst, den Namen Fluoflavin für die Verbindung zu wählen. Beim Kochen mit Alkohol und Natron-

[1]) Ann. d. Chem. 237, 347. [2]) Diese Berichte 18, 674.

lauge löst sich die Verbindung langsam mit grüner Farbe, anscheinend unter Salzbildung auf. Gegen Reductionsmittel z. B. Zinnchlorür ist sie äusserst beständig. Essigsäureanhydrid ist auch in der Wärme ohne Einwirkung; wahrscheinlich weil das Fluoflavin vollkommen unlöslich darin ist. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4$.

Procente: C 71.79, H 4.27, N 23.93.

Gef. » » 71.3, » 4.37, » 23.63.

In allerdings geringerer Ausbeute (bis zu 50 pCt. der Theorie) erhält man Fluoflavin auch, wenn man Dioxychinoxalin mit *o*-Phenylendiamin auf 240° erhitzt oder noch einfacher, wenn man 1 Mol.-Gew. Oxalsäure mit 2 Mol.-Gew. *o*-Phenylendiamin auf die angegebene Temperatur erwärmt. In beiden Fällen ist die Reaction nach etwa einer halben Stunde vollendet; sie ergiebt ausser Fluoflavin ein farbloses, in Alkali lösliches Nebenproduct, welches noch nicht näher untersucht ist.

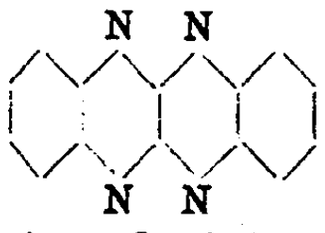
Chlorhydrat, $C_{14}H_{10}N_4 . 2\,HCl$. Uebergiesst man feinvertheiltes Fluoflavin mit concentrirter Salzsäure und erwärmt, so geht die Base nur zum kleinen Theil in Lösung, wird aber in das Chlorhydrat umgewandelt. Dasselbe ist in festem Zustande gelb gefärbt und löst sich in concentrirter Salzsäure schwer, in alkoholischer Salzsäure leichter mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz; die Färbungen unterscheiden sich kaum von denjenigen, welche die freie Base in alkoholischer [1]) oder Eisessiglösung hervorruft.

Durch Wasser wird das Chlorhydrat unter Abspaltung von Salzsäure zerlegt. Das über Natronkalk getrocknete und von überschüssiger Salzsäure befreite Product zeigte die oben angegebene Zusammensetzung:

Ber. Procente: Cl 23.13.

Gef. » » 22.61.

Chinoxalophenazin, $C_{14}H_8N_4$ =



Fluoflavin lässt sich durch die mannigfachsten Oxydationsmittel in ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres, der Azinreihe angehöriges Product überführen. Am besten gelingt die Oxydation, wenn man das in Eisessig (etwa die 5—10fache Menge) suspendirte Fluoflavin mit der berechneten Menge einer concentrirten heissen wässrigen Kaliumbichromatlösung übergiesst und sodann so lange auf dem

[1]) Die alkoholische Lösung ist allerdings wegen der Schwerlöslichkeit der Base nur sehr schwach gefärbt.

Wasserbade erwärmt, bis die Lösung resp. die darin suspendirte Substanz tiefroth geworden sind. Nach dem Erkalten wird durch Wasserzusatz alles Azin ausgefällt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren zunächst aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, dann aus reinem Chloroform analysenrein erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4$.

Procente: C 72.41, H 3.46, N 24.13.

Gef. » » 72.58, » 3.72, » 24.31.

Chinoxalophenazin krystallisirt aus Chloroform in rothbraunen glänzenden Blättchen oder Nadeln, die über 370° schmelzen. Es ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Aether. Durch längeres Kochen mit Alkohol und Natronlauge wird eine blaue Lösung gebildet, welche jedoch kein unverändertes Azin mehr enthält. Concentrirte Schwefelsäure löst mit braungelber Farbe, welche beim Zusatz von Wasser unter Abscheidung eines Niederschlages — offenbar das Sulfat des Azins — in Braunroth übergeht.

Charakteristisch für das Azin ist die Leichtigkeit, mit welcher es 2 Wasserstoffatome unter Rückbildung von Fluoflavin aufnimmt. Die Hydrirung wird durch die gebräuchlichen Reductionsmittel Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür u. s. w. augenblicklich bewirkt; sie tritt aber auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Azins mit Hydrochinon ein, wobei dieses in Chinon übergeführt wird:

$$C_{14}H_8N_4 + C_6H_6O_2 = C_{14}H_{10}N_4 + C_6H_4O_2.$$

Chinoxalophenazin ist demnach im Stande, ziemlich starke Oxydationswirkungen auszuüben.

Monochlorfluoflavin $C_6H_4<\begin{matrix}N:C.NH\\ N:C.NH\end{matrix}>C_6H_3Cl$.

Uebergiesst man fein vertheiltes Azin mit starker Salzsäure, so geht es unter Gelbfärbung sofort in das Monochlorderivat der Dihydroverbindung über:

$$C_{14}H_8N_4 + HCl = C_{14}H_9ClN_4.$$

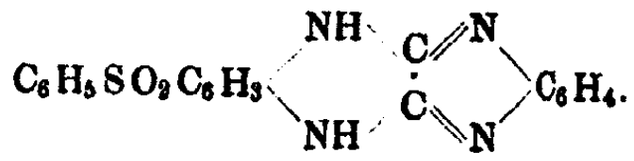
Dasselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig leicht rein erhalten. Monochlorfluoflavin schiesst aus Eisessig in gelben Kryställchen an, welche über 360° schmelzen; es zeigt in der Löslichkeit, sowie Farbe und Fluorescenz der Lösungen grosse Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz, dem Fluoflavin. Durch Oxydation wird es in ein Monochlorazin übergeführt. Da das Chloratom ausserordentlich fest gebunden ist, muss es in einem der beiden Benzolkerne befindlich sein, wie dies durch die obenstehende Formel ausgedrückt ist.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4Cl$.

Procente: Cl 13.24, N 20.86,

Gef. » » 13.41, » 21.32.

Phenylfluoflavylsulfon



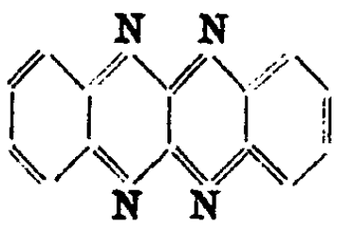
Trägt man feste Benzolsulfinsäure (1 Mol. Gew.) unter Umschütteln in eine Suspension von Chinoxalophenazin (1 Mol. Gew.) in Eisessig ein, so entsteht alsbald eine gelbrothe, stark fluorescirende Lösung, welche bei Wasserzusatz das gebildete Sulfon als gelbe bald erhärtende Masse ausfallen lässt. Durch Verreiben mit Alkohol wird dieselbe von einer anhaftenden Verunreinigung befreit und sodann einigemale aus Eisessig umkrystallisirt. Das Sulfon bildet in reinem Zustande ein intensiv gelb gefärbtes krystallinisches Pulver, welches sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter in heissem Eisessig auflöst. Farbe und Fluorescenz der Lösungen sind intensiver wie beim Fluoflavin. Von Natronlauge wird das Sulfon bei Gegenwart von Alkohol leicht mit gelbgrüner Farbe aufgelöst. Durch Kaliumbichromat und Eisessig wird es in ein Sulfonderivat des Chinoxalophenazins umgewandelt. Der Schmp. liegt über 340°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5SO_2C_{14}H_9N_4$.

Procente: S 8.55.

Gef. » » 8.32.

Die beiden eben beschriebenen Reactionen erinnern sehr an das Verhalten der Chinone gegen Salzsäure und Benzolsulfinsäure; auch diese werden in Chlor-, resp. Sulfonderivate ihrer Hydroverbindungen übergeführt. Man könnte daher geneigt sein, dem gleichen Verhalten eine analoge Structur zu Grunde zu legen, indem man dem Chinoxalophenazin die orthochinoïde Formel



zuschreibt. Doch haben derartige Reactionen keine grosse Beweiskraft, sondern ergeben höchstens eine gewisse Wahrscheinlichkeit.

Hrn. Dr. Fr. Funcke, der uns bei diesen Versuchen erfolgreich unterstützt hat, sagen wir unseren besten Dank.

Genf, École de Chemie.

130. John Henry Coste und Ernest J. Parry: Ueber die Nitrirung von Brombenzol.

(Eingegangen am 9. März.)

Da wir eine beträchtliche Quantität *o*-Nitrobrombenzol brauchten und bei der Durchsicht der verschiedenen darüber gemachten Angaben fanden, dass die directe Nitrirung des Brombenzols nur geringe Mengen der Orthoverbindung liefert, haben wir eine Reihe von Versuchen über die Nitrirung dieser Verbindung ausgeführt, um zu untersuchen, ob sich dabei eine irgendwie beträchtlichere Menge *o*-Nitrobrombenzol erhalten lassen. Wir fanden, dass Griess[1]), welcher seine Versuche anstellte, bevor die Orthoverbindung beschrieben worden war, bei der Nitrirung des Brombenzols lediglich ein Nitrobrombenzol vom Schmp. 120° erhalten konnte, so dass er die Richtigkeit von Couper's Beschreibung des von ihm erhaltenen Nitrirungsproducts vom Schmp. 90° anzweifelte. Hübner und Alsberg[2]) stellten durch Nitriren mit gut gekühlter rauchender Salpetersäure kleine Mengen der Orthoverbindung neben der Paraverbindung dar. Walker und Zinke[3]) fanden, dass, wenn man die Temperatur der rauchenden Salpetersäure auf 90—95° hält, die Ausbeute der Orthoverbindung vergrössert wird. Obgleich keine Zahlen bezüglich des Mengenverhältnisses der Isomeren angegeben werden, so ist es doch klar, dass nur geringe Mengen an Orthonitrobrombenzol erhalten wurden.

Da wir einer grösseren Menge dieser Verbindung für einige Versuche bedurften, mit denen wir beschäftigt sind, so versuchten wir, dieselben aus *o*-Nitroacetanilid nach der Hydrolyse durch die bekannte Diazoperbromidreaction darzustellen. Die Ausbeute war eine sehr schlechte und das Product sehr unrein. Bei Anwendung der Paraverbindung wurden nur 56 pCt. der theoretischen Menge an Nitrobrombenzol erhalten und war dasselbe schwer zu reinigen.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde die Trennung der Para- und Orthoverbindung durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol bewirkt. Während die Paraverbindung in heissem Alkohol leicht löslich ist und sich in der Kälte bis zu 1.4 g in 100 ccm Alkohol löst, so ist sie, obgleich in heissem, verdünntem Alkohol (1 Th. holzgeisthaltigen Sprit auf 1 Th. Wasser) noch ziemlich leicht löslich, in kaltem Alkohol von dieser Concentration fast unlöslich, indem 100 ccm desselben nur 0.1 g aufnehmen. Diese Thatsache bildet die Grundlage einer exacten Trennungsmethode. Durch Krystallisation des Rohproducts aus verdünntem Alkohol kann die gesammte Para-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 5, 84. [2]) Ann. d. Chem. 156, 308.
[3]) Diese Berichte 5, 114.

verbindung nach einmaliger Krystallisation fast rein erhalten werden. Die Orthoverbindung, welche viel löslicher ist, scheidet sich aus der Mutterlauge in Gestalt langer Nadeln oder als Oel langsam aus. Die Reinheit der verschiedenen Krystallisationen wurde an den Schmelzpunkten erkannt; der Schmelzpunkt der Paraverbindung liegt bei 125°, der der Orthoverbindung in reinem Zustande nur bei 40°.

Nitrirung des Brombenzols mit rauchender Salpetersäure bei 100°.

Rauchende Salpetersäure (20 ccm) wurde in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt und Brombenzol (10 ccm = 15 g) mittels eines Scheidetrichters bis unter die Oberfläche der Säure einfliessen gelassen. Es entwickelten sich Ströme salpetriger Dämpfe und die Reaction wurde weiter geführt, bis die Entwicklung aufhörte. Das Product wurde darauf in Wasser gegossen und eine gewöhnlich hell citronengelbe, körnige Masse, welche flockige Krystalle enthielt, dadurch zur Abscheidung gebracht. Ihr Gewicht betrug 12.79 g, nachdem sie auf Papier an der Luft getrocknet war. Eine weitere Menge von 0.3 g vom Schmp. 38—84°, offenbar ein Gemisch von Para- und Orthoverbindung, liess sich aus der sauren Flüssigkeit gewinnen.

Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden die folgenden Fractionen erhalten:

	7.31 g	vom	Schmp.	125.5°	(*p*-Verbindung),		
aus der Mutterlauge	0.81 »	»	»	41°	(lange Nadeln)	}	3.88 g (*o*-Verbindung).
	1.69 »	»	»	41°	» »		
beim Verdünnen	0.54 »	»	»	38°	» »		
	0.84 »	»	»	36.5–40°	» »		

Gesammte Ausbeute 66.3 pCt. der Theorie.

Mengenverhältniss (thatsächlich abgeschiedene Mengen)
para : ortho = 1 : 0.53.

Die geringe Ausbeute in diesem Falle rührt ohne Zweifel von einer Verflüchtigung sowohl der Ortho- als auch der Paraverbindung während des Nitrirungsprocesses her, denn sowohl bei diesem, als bei all unseren anderen Versuchen verlief die Reaction ohne jede Bildung theeriger Nebenproducte und ohne jede Verfärbung der Flüssigkeit.

Nitrirung mit kalter rauchender Salpetersäure.

15 g Brombenzol wurden langsam in 20 ccm. rauchender Salpetersäure einfliessen gelassen. Die Reaction begann sofort und es trat reichliche Entwicklung salpetriger Dämpfe ein, indem sich die Mischung erhitzte. Als die Reaction vollständig vorüber war, wurde das ganze in ein grosses Volum Wasser gegossen, die feste Substanz abfiltrirt und gut mit Wasser ausgewaschen, um sie von aller über-

schüssigen Säure zu befreien. Das rohe Gemenge wog, nachdem es 3 Tage getrocknet war, 18.43 g und schmolz bei 100—101°, doch fand schon bei weit niedrigerer Temperatur Erweichen und theilweises Schmelzen statt. Es wurde in heissem verdünntem Alkohol gelöst und die folgenden Krystallfractionen in Zwischenräumen von 1 bis zu 4 Tagen gesammelt.

	10.17 g	vom	Schmp.	123°	(*p*-Verbindung)
Aus d. Mutterlauge	2.13 »	»	»	37°	
	2.23 »	»	»	40°	
	1.28 »	»	»	39°	6.62g (*o*-Verbindung).
	0.77 »	»	»	39°	
	0.21 »	»	»	38°	

Gesammtausbeute 95.2 pCt.

Mengenverhältniss (thatsächlich abgeschiedene Mengen)

para : ortho = 1 : 0.65.

Nitrirung mit Salpetersäure (1.42) und Schwefelsäure.

15 g Brombenzol wurden in eine gutgekühlte Mischung von 15 ccm Salpetersäure (1.42) und 15 ccm Schwefelsäure einfliessen gelassen.

Die Reaction ging viel weniger heftig vor sich als in dem vorhergehenden Falle und die Dampfentwicklung und Erhitzung verliefen langsamer. Als keine weitere Reaction mehr eintrat, wurde die Mischung gelinde erwärmt, um die Reaction sicher zu Ende zu führen, und darauf mit viel Wasser verdünnt. Das Rohproduct wurde gut ausgewaschen und abgetrennt, es wog nach dem Troknen 18.9 g und schmolz vollständig nahe bei 100°, wurde jedoch schon bei weit niedrigerer Temperatur weich. Beim Auflösen und Krystallisiren wurden die folgenden Fractionen in Zwischenräumen von 1 bis zu 4 Tagen erhalten.

	9.22 g	vom	Schmp.	126°
Aus d. Mutterlauge	0.84 »	»	»	118°
	1.22 »	»	»	ca. 60°
	1.32 »	»	»	39°
	1.02 »	»	»	39°
	1.77 »	»	»	35°

Die Krystallisation No. 3 wurde wieder umkrystallisirt und es zeigte sich, dass sie aus der Ortho- und Paraverbindung zu etwa gleichen Theilen bestand. Der Schmolzpunkt der letzten Fraction war etwas zu niedrig, weil sich mit derselben Spuren von öliger Substanz abgeschieden hatten.

Gesammtausbeute 97.7 pCt.

Mengenverhältniss para : ortho = 1 : 0.44.

Nitrirung von Monobrombenzol in Eisessig.

Ein Vorversuch zeigte, dass nur eine geringe Einwirkung eintrat, bis starke Schwefelsäure zu der Mischung gegeben war. Wenn dieselbe jedoch durch Erwärmen einmal eingeleitet war, so trat sie fast augenblicklich ein, eine beträchtliche Menge salpetriger Dämpfe entwickelte sich und die Mischung erstarrte. 10 g lieferten 5.32 g Para- und 2.74 g Orthoverbindung.

Ausbeute 81.4 pCt. der Theorie.

Mengenverhältniss para : ortho = 1 : 0.51.

Dieser Versuch wurde in grösserem Maassstabe wiederholt. 30 g (20 ccm C_6H_5Br), 20 ccm Eisessig und 20 ccm Salpetersäure wurden in einem grossen Kolben mit einander vermischt und die Mischung erwärmt, bis die trübe Flüssigkeit klar geworden war. Darauf wurden 20 ccm starke Schwefelsäure langsam aus einem Hahntrichter einfliessen gelassen. Als etwa die Hälfte der Säure zugesetzt war, begannen salpetrige Dämpfe zu entweichen und die Flüssigkeit erhitzte sich stark.

Nach etwa 5 Minuten hatte die Reaction vollständig aufgehört und die Flüssigkeit, welche sich in zwei Schichten getrennt hatte, wurde mit einem sehr grossen Volum (ca. 1000 ccm) kalten Wassers verdünnt. Das Product erstarrte, es wurde mit Wasser gewaschen, schliesslich auf einem Filter gesammelt und lufttrocken gemacht. Es wurden 34.05 g Rohproduct vom Schmelzpunkt 100° erhalten.

Das saure Filtrat der Nitrirungsflüssigkeit schied etwas Oel ab; es wurde im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des ätherischen Extracts wurden noch 0.58 g Krystalle vom Schmp. 39—85° gewonnen.

Beim Umkrystallisiren des lufttrocknen Nitrirungsproducts aus verdünntem Methylalkohol wurden die folgenden Fractionen erhalten:

	19.70 g	vom	Schmp.	123.5°	(*p*-Verbindung).
Aus d. Mutterlauge	3.07 »	»	»	39°	9.98 g (*o*-Verbindung)
	3.54 »	»	»	41°	
(verdünnt)	3.27 »	»	»	39°	
	0.10 »	»	»	41°	
	29.68 g				

Gesammtausbeute 89.4 pCt. der Theorie.

Mengenverhältniss para : ortho = 1 : 0.51.

Wir fanden, dass selbst wenn man das Monobrombenzol mit gewöhnlicher starker Salpetersäure eine Zeit lang erwärmt, eine nur sehr geringe Einwirkung stattfand.

Nach diesen Versuchen hat es den Anschein, dass das Verhältniss zwischen der entstehenden Para- und Orthoverbindung, welches sich unter den verschiedensten Bedingungen bildet, immer annähernd

dasselbe ist. Diese Thatsache ist aber auffallend und steht im Widerspruch mit den Erfahrungen anderer Beobachter. Armstrong[1]) stellte fest, dass durch Abänderung der Bedingungen bei der Nitrirung des Brombenzols nur eine geringe Wirkung hervorgerufen wird; die Menge der entstehenden Orthoverbindung ist stets nur eine geringe.

Wir glauben jedoch, dass die verhältnissmässig geringe Ausbeute an Orthoverbindung, welche von anderen Beobachtern erhalten wurde, theilweise durch die Thatsache erklärt werden kann, dass sowohl *o*- als *p*-Nitrobrombenzol[2]) bei einer Temperatur von 100° merklich flüchtig sind, und zwar die Orthoverbindung selbstverständlich mehr als die *p*-Verbindung. Obgleich das gemischte Nitrirungsproduct in einem Wassertrockenschrank (dessen Temperatur selten 100° beträgt) nicht schmilzt, so fanden wir bei vorläufigen Versuchen doch, dass es für die Ausbeute an Orthoverbindung äusserst schädlich ist, das Rohproduct in dieser Weise zu trocknen. Längeres Kochen mit dem angewandten Lösungsmittel verursacht gleichfalls eine Verflüchtigung beider Isomeren.

Die Anwendung verdünnten Alkohols erleichtert gleichfalls die Trennung der Isomeren in hohem Masse, da sie beide durch directe Krystallisation in fast reinem Zustand erhalten werden und eine einzige Krystallisation hinreicht, um den Schmelzpunkt bei beiden Körpern bis zu dem der reinen Verbindung zu erhöhen.

Wir glauben, dass die Orthoverbindung wahrscheinlich schon früher in befriedigender Ausbeute erhalten wurde, dass sie aber entweder verloren gegangen oder übersehen worden ist. Selbst bei Anwendung von verdünntem Alkohol scheidet sie sich nur sehr langsam aus der Mutterlauge ab, und man kann letztere selbstverständlich nicht concentriren, da hierbei eine beträchtliche Verflüchtigung eintreten würde. Wenn man die rohe Substanz und die erste Krystallausscheidung wägt, so zeigt sich deutlich, dass in der Mutterlauge noch mehr Substanz enthalten ist, während man bei einem nur qualitativ angestellten Versuch diesen Umstand leicht übersehen kann.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1887, 585.

[2]) *p*-Nitrobrombenzol sublimirt bei 100° in weissen Nadeln.

131. Emil Fischer: Ueber das Azophenyläthyl und das Acetaldehydphenylhydrazon.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März vom Verf.)

Durch ihre Versuche über die Hydrazinderivate der Isobuttersäure kommen die HH. Thiele und Heuser[1]) zu dem Schluss, dass die Atomgruppe N:N.CH wahrscheinlich nicht existenzfähig sei, sondern sich sofort in die Hydrazonform NH.N:C umwandle. Sie ziehen deshalb auch die Structur des von Ehrhardt und mir[2]) früher beschriebenen Azophenyläthyls $C_6H_5.N:N.CH_2.CH_3$ in Zweifel und halten eine erneute Untersuchung desselben für nöthig. Da in der That das Azophenyläthyl und das ebenfalls von mir dargestellte Hydrazon des Acetaldehyds bisher das einzige Beispiel für die gleichzeitige Existenz von Azo- und Hydrazonform geblieben sind, so schien auch mir ein neuer Vergleich derselben wünschenswerth.

Bei einer Wiederholung der älteren Versuche habe ich nun meine Angaben völlig bestätigt gefunden. Das Azophenyläthyl ist physikalisch total verschieden von dem Acetaldehydphenylhydrazon. Die Vermuthung von Thiele und Heuser, dass dasselbe die doppelte Molekularformel habe, ist ebenfalls unbegründet, wie man übrigens schon aus dem bekannten niedrigen Siedepunkte entnehmen konnte. Auch chemisch ist es von dem Hydrazon scharf unterschieden; denn es wird durch Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung rasch angegriffen und z. Th. in das früher beschriebene stark reducirende Hydrazophenylätbyl verwandelt. Unter denselben Bedingungen bleibt das Hydrazon grösstentheils unverändert. Andererseits existirt aber doch ein naher Zusammenhang zwischen den beiden Verbindungen; denn das Azophenyläthyl kann durch kalte concentrirte Mineralsäuren theilweise in das Hydrazon übergeführt werden. Dieselbe Verwandlung findet wahrscheinlich intermediär statt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren; denn hierbei zerfällt die Azoverbindung gerade so, wie das Hydrazon in Aldehyd und Phenylhydrazin.

Bei dem heutigen Stand der Stickstoffchemie könnte man nun die Frage aufwerfen, ob die beiden Verbindungen vielleicht nur stereomer seien; aber auch diese Interpretation wird überflüssig durch die Beobachtung, dass das Acetaldehydphenylhydrazon selbst in 2 Formen auftritt, welche sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und äusseren Habitus der Krystalle unterscheiden und zudem wechselseitig in einander übergeführt werden können.

---

[1]) Ann. d. Chem. 290, 1. [2]) Ann. d. Chem. 199, 328.

Wir haben es also hier mit drei verschiedenen Formen der Verbindung $C_8H_{10}N_2$ zu thun; zwei davon tragen alle Kennzeichen der Phenylhydrazone und sind offenbar das einfachste Beispiel der Isomerie, welche zuerst bei den Phenylhydrazonen der Glucose[1]) beobachtet, später auch bei den Derivaten der unsymmetrischen Ketone aufgefunden und von Hantzsch sterisch erklärt wurde[2]). Die dritte Verbindung dagegen kann zwar in die beiden anderen verwandelt werden, zeigt aber in der geringeren Basicität und dem Verhalten gegen Natriumamalgam so erhebliche Abweichungen, dass es am natürlichsten ist, sie als strukturverschieden, d. h. als wahre Azoverbindung zu betrachten.

Azophenyläthyl.

Die Verbindung wurde zunächst genau nach der früheren Vorschrift dargestellt, aber für die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung durch Destillation bei 20—25 mm Druck, wo sie zwischen 88° und 93° überging, gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5, N 20.9.
Gef. » » 71.2, » 7.5, » 20.7.

Eine Lösung von 0.2195 g in 30 g Benzol zeigte eine Depression von 0.28°. Daraus ergiebt sich das Molekulargewicht zu 131, während 134 berechnet ist.

Die Reinigung durch Destillation gestattet übrigens folgende erhebliche Vereinfachung der Darstellung. Das Phenylhydrazin wird zuerst in der früher beschriebenen Weise äthylirt und, nach Entfernung der unveränderten primären Base durch Salzsäure, das Gemisch der äthylirten Verbindungen durch Quecksilberoxyd oxydirt. Nachdem jetzt noch das Diphenyldiäthyltetrazon durch Krystallisation grösstentheils beseitigt ist, schüttelt man zunächst die ätherische Lösung des rohen Azophenyläthyls mit 2procentiger Salzsäure, um die Basen zu entfernen, trocknet dann die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat, verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand unter stark vermindertem Druck. Bei 10—12 mm geht der grösste Theil bei 64—74° über. Die Ausbeute an diesem Product beträgt etwa 7 pCt. des angewandten Phenylhydrazins. Bei einer zweiten Fractionirung unter demselben Druck ging das Azophenyläthyl von 64—70° über. Die Analyse ergab hier

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5.
Gef. » » 71.2, » 7.54.

Das Molekulargewicht wurde zu 128 gefunden. Die Eigenschaften der Verbindung sind früher genau genug beschrieben, nur

[1]) Skraup, Monatsh. f. Chem. 10, 401.
[2]) Diese Berichte 24, 3511 und 26, 9.

bezüglich des Geruchs ist nachzutragen, dass die charakteristische stechende Wirkung erst beim Erwärmen mit Wasser deutlich hervortritt.

Genauer untersucht wurde neuerdings das Verhalten gegen Säuren. In rauchender Salzsäure oder in Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser versetzt ist, löst sich das Azophenyläthyl schon in der Kälte klar auf. Erwärmt man, so findet namentlich bei der schwefelsauren Lösung plötzliches Aufkochen statt, (das ist die früher erwähnte, als Gasentwicklung gedeutete Erscheinung) und die tiefdunkle Lösung scheidet dann auf Zusatz von Wasser einen dicken amorphen dunklen Niederschlag ab.

Lässt man dagegen die Lösung von 1 Theil Azophenyläthyl in 10 Theilen Schwefelsäure von 60 pCt. bei Zimmertemperatur 15 Minuten stehen, wobei sie klar bleibt aber sich dunkel färbt, und verdünnt dann vorsichtig mit eiskaltem Wasser, so tritt schwacher Aldehydgeruch auf, und beim Uebersättigen mit Natronlauge scheidet sich ein Oel aus, welches nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung beim Einimpfen von festem Acetaldehydphenylhydrazon grösstenteils erstarrt. Aus Petroläther liess sich das rothgefärbte Präparat gut umkrystallisiren. Aber es ist nicht leicht, dasselbe ganz farblos zu erhalten. Das Product ist zweifellos Acetaldehydphenylhydrazon.

Eine ähnliche Verwandlung erfährt höchst wahrscheinlich die Azoverbindung intermediär durch warme verdünnte Säuren, wobei sie aber gleich weiter in Phenylhydrazin und Acetaldehyd gespalten wird. Erhitzt man z. B. 3 Tropfen des reinen Azophenyläthyls mit 2 ccm Salzsäure von 5 pCt. Gehalt zum Kochen, so entsteht bald eine klare, wenig gefärbte Lösung, es entweicht Aldehyd und auf Zusatz von starker Salzsäure scheidet die Flüssigkeit alsbald einen dichten Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin ab.

Complicirter ist der Vorgang, wenn man 15 procentige Salzsäure verwendet. Als die Azoverbindung mit der zehnfachen Menge einer solchen Säure erwärmt wurde, entstand eine tiefgrüne Lösung, welche bald nachher eine dunkle, harzige Masse abschied. Die Mutterlauge enthielt zwar auch hier Phenylhydrazin, aber in verhältnissmässig geringer Menge, denn der grösste Theil desselben war durch die sekundäre Wirkung des Aldehyds unter Mitwirkung der starken Säure verändert. Selbst bei Benutzung der 5 procentigen Salzsäure kann eine solche Nebenreaction eintreten, wenn man grössere Mengen des Azophenyläthyls zersetzt, und infolgedessen der Aldehyd langsamer aus der Flüssigkeit entfernt wird.

Acetaldehydphenylhydrazon.

Die Verbindung, welche ich früher unter dem Namen Aethylidenphenylhydrazin beschrieben habe[1]), wird, wie schon mitgetheilt,

[1]) Ann. d. Chem. 190, 136 und 236, 137.

am besten durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Nachträglich erwähne ich hier, dass sie bei 20—30 mm Druck zwischen 140 und 150° siedet.

Wird das frisch bereitete und destillirte Präparat, welches sehr wenig gelb gefärbt ist, in der anderthalbfachen Menge warmem 75 procentigen Alkohol gelöst und dann in Eis abgekühlt, so scheidet sich zumal beim Reiben ein dicker Brei von blättrigen Krystallen ab, dessen Menge ungefähr 40 pCt. des Rohproductes beträgt. Die Krystalle schmelzen, wenn sie von der Mutterlauge durch Absaugen, Auswaschen mit kaltem 75 procentigem Alkohol und Abpressen ganz befreit sind, in frischem Zustand, von 66—69°, und nach mehrstündigem Trocknen im Vacuum bei 63—65°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.46.

Gef. » » 71.7, » 7.55.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung ausgeführt ergab 133 (Theorie 134).

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter denselben Bedingungen wurde der Schmelzpunkt nicht geändert. In dieser Form, welche ich entsprechend der Gepflogenheit von Hantzsch die β-Verbindung nennen will, bildet das Phenylhydrazon farblose, glänzende Blättchen, welche sich ungefähr in der 6 fachen Menge kochendem Petroläther (vom Sdp. 55—75°) lösen. Im Vacuum über Schwefelsäure hält sich das reine Präparat mehrere Tage unverändert, im feuchten Zustand färbt es sich dagegen zumal an der Luft, bald gelb und später roth. Wird das Product aus warmem Petroläther umkrystallisirt, so steigt der Schmelzpunkt und liegt in der Regel bei ungefähr 80°. Denselben Schmelzpunkt findet man sofort, wenn das Rohproduct direkt aus Petroläther umkrystallisirt wird. Ich halte dieses Präparat für ein Gemisch der β-Verbindung mit der höher schmelzenden α-Verbindung, bemerke aber ausdrücklich, dass es auch noch eine dritte Modification sein könnte, deren Individualität aber nicht zu beweisen war.

Um die hochschmelzende α-Verbindung darzustellen, löst man 20 g reine β-Verbindung oder auch das einmal aus Petroläther umkrystallisirte Rohproduct vom Schmelzpunkt 80° in 60 ccm heissem Alkohol von 75 pCt., fügt dann 4 ccm einer 40 procentigen Natronlauge hinzu, erhält drei Minuten im Sieden und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Aus der rothgefärbten Flüssigkeit scheiden sich dann sehr bald lange, prismatische Krystalle ab, welche nach 1—2 stündigem Stehen filtrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Die Ausbeute betrug ungefähr 60 pCt.; aus der Mutterlauge kann man noch weitere, aber weniger reine Krystalle gewinnen. Die Krystalle schmelzen bei 98—101°, von

siedendem Petroläther (Sdp. 55—75°) verlangen sie ungefähr 20 Theile zur Lösung.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5.

Gef. » » 71.74, » 7.6.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung gab 135 (Theorie 134).

In reinem Zustand ist dieses α-Acetaldehydphenylhydrazon auch ganz farblos. Beim Aufbewahren im Vacuum, oder beim vorsichtigen Umkrystallisiren aus Petroläther resp. verdünntem Alkohol, behält es in der Regel seinen hohen Schmelzpunkt und die prismatische Krystallform. Unter Bedingungen, deren Feststellung mir nicht möglich war, tritt aber auch zuweilen eine plötzliche Erniedrigung des Schmelzpunktes, welcher auf 80° oder noch tiefer fällt. Wahrscheinlich erfolgt dabei die Rückverwandlung in β-Verbindung. Sicherer erreicht man die letztere durch Destillation, wie folgender Versuch beweist.

Reines α-Acetaldehydphenylhydrazon wurde bei 20 mm Druck destillirt. Das Destillat ist nach seinem ziemlich hohen Schmelzpunkt zu urtheilen keineswegs reine β-Verbindung; als dasselbe aus der anderthalbfachen Menge 75 procentigem Alkohol umkrystallisirt wurde, resultirte eine blättrige Krystallmasse, welche frisch abgepresst allerdings erst gegen 80° schmolz, aber nach 24 stündigem Trocknen im Vacuum ohne sichtbare äussere Veränderung ihren Schmelzpunkt auf 64—65° erniedrigte und jetzt alle Merkmale der β-Verbindung besass. Der Versuch wurde mehrmals mit dem gleichen Erfolg wiederholt.

Diese Beobachtungen, deren ausführliche Beschreibung ich für nöthig hielt, zeigen eine ausserordentliche Neigung der beiden Formen zur gegenseitigen Umwandlung. Die Erscheinung, welche über die Erfahrungen bei den isomeren Hydrazonen der unsymmetrischen Ketone noch etwas hinausgeht, erinnert durchaus an die verschiedenen krystallisirten Formen des Schwefels und anderer anorganischer Stoffe. Ob es nöthig oder auch nur zweckmässig ist, dieselbe auf eine räumliche Verschiedenheit des chemischen Moleküls zurückzuführen, so lange nicht auch chemische Unterschiede bei beiden Formen bekannt sind, lasse ich dahingestellt.

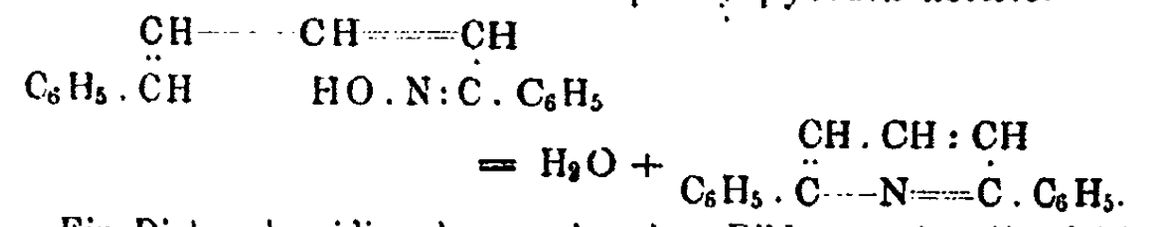
Gegen Natriumamalgam ist das Acetaldehydphenylhydrazon auffallend beständig. Selbst nach 24stündigem Schütteln der Lösung in verdünntem Alkohol mit überschüssigem Amalgam war es grösstentheils unverändert; nur ging dabei die β-Verbindung in die α-Form über. Schliesslich sage ich Hrn. Dr. G. Pinkus, welcher mich bei diesen Versuchen unterstützte, besten Dank.

132. C. Paal: Ueber $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin- und -piperidin.

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

(Eingegangen am 19. März.)

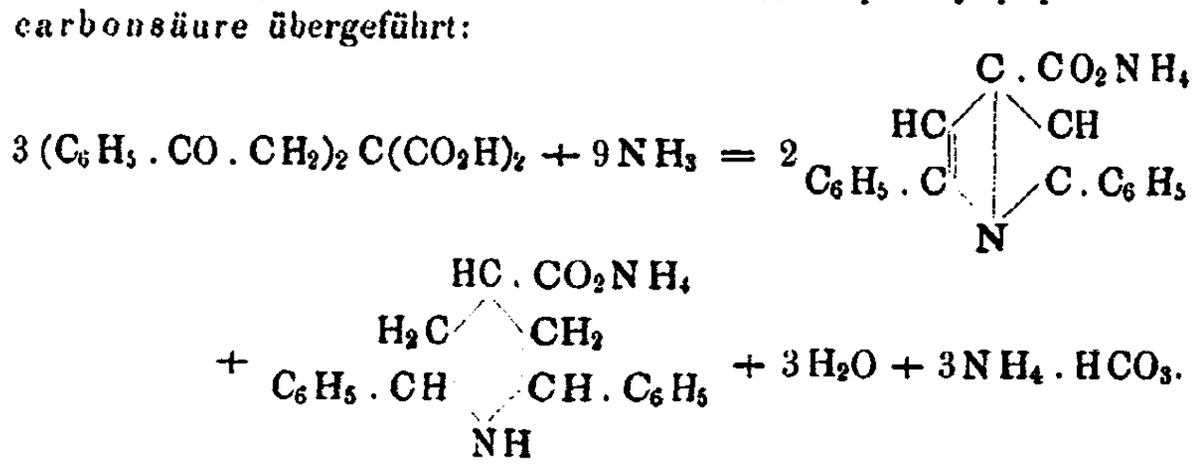
Durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Acetophenon erhielt kürzlich M. Scholtz[1]) das Cinnamylenacetophenon, dessen Oxim bei der trocknen Destillation $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin lieferte:



Ein Diphenylpyridin, dem nach seiner Bildungsweise die gleiche Constitution zugeschrieben werden musste, wurde schon vor neun Jahren von Paal und Strasser[2]) aus Diphenacylmalon- und essigsäure und einige Jahre später von Doebner und Kuntze[3]) aus α-Phenylnaphtocinchoninsäure dargestellt.

Die drei nach verschiedenen Methoden erhaltenen Pyridinderivate zeigen gleiches Aussehen und gleichen Schmelzpunkt, dagegen stehen die Angaben von Paal und Strasser über Löslichkeit und Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes ihrer Base nicht in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen, welche M. Scholtz bei Darstellung dieses Doppelsalzes aus dem von ihm gewonnenen Diphenylpyridin machte.

Zur Aufklärung dieser Unterschiede habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. C. Demeler $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin nach meinen und Strasser's Angaben neuerdings dargestellt. (Von dem ursprünglichen, vor 9 Jahren erhaltenen Präparat war leider nichts mehr vorhanden.) Diphenacylmalonsäure wurde in geschlossenen Röhren durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° in ein Gemenge von $^2/_3$ Diphenylpyridincarbonsäure und $^1/_3$ Diphenylpiperidin*carbonsäure* übergeführt:



Der in stark verdünnter Natronlauge aufgenommene Röhreninhalt wurde nach Verflüchtigung des Ammoniaks und Alkohols mit ver-

[1]) Diese Berichte 28, 1726. [2]) Diese Berichte 20, 2756.
[3]) Ann. d. Chem. 249, 121; 252, 349.

dünnter Schwefelsäure stark angesäuert, wobei nur das Pyridinderivat ausfällt, während die stärker basische Piperidincarbonsäure als Sulfat gelöst bleibt. Während Strasser und ich früher das Calciumsalz der Diphenylpyridincarbonsäure mit gewöhnlichem, gebranntem Kalk gemischt der trocknen Destillation unterwarfen und so ein unreines Rohproduct erhielten, das erst durch Behandlung mit Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren fast farblose, bei 81—82° schmelzende Nadeln lieferte, wandten wir jetzt feinkörnigen, gebrannten Marmor an, wie er zu Halogenbestimmungen gebraucht wird. Auf diese Weise bekamen Hr. Demeler und ich das Diphenylpyridin in fast quantitativer Ausbeute als nur ganz schwach gelblich gefärbtes Destillat, das sogleich krystallinisch erstarrte. Es löste sich klar in mässig verdünnter Salzsäure und gab auf Zusatz von Platinchlorid nur eine geringfügige Ausscheidung des orange gefärbten Platinsalzes. Die Hauptmenge desselben schied sich erst mit zunehmender Concentration der Lösung ab. Das auskrystallisirte Platindoppelsalz erwies sich in Wasser schwerlöslich.

Ein zweiter Versuch wurde mit dem aus Alkohol umkrystallisirten bei 81—82° schmelzenden Diphenylpyridin angestellt. Als die in verdünnter Salzsäure gelöste Substanz mit Platinchlorid versetzt wurde, fiel sogleich ein gelber, krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge aus, der durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in Form orangerother, kurzer, derber Nadeln erhalten wurde. Das rohe Diphenylpyridin enthält demnach geringe Verunreinigungen, welche der raschen Abscheidung des Platinsalzes hindernd im Wege stehen.

Das von Strasser und mir seinerzeit dargestellte Präparat, welches als Rohproduct in weit weniger reinem Zustande gewonnen wurde, enthielt diese Beimengung offenbar auch noch nach dem Umkrystallisiren und gab so Veranlassung, die Darstellung des Platindoppelsalzes in alkoholischer Lösung vorzunehmen und seine Abscheidung mittels Aether zu bewirken (loc. cit.).

Neben dem Platinsalze wurden aus dem reinen Diphenylpyridin auch das Goldchloriddoppelsalz und das Pikrat dargestellt und diese behufs sicherer Identificirung mit den entsprechenden Salzen verglichen, welche aus Diphenylpyridin bereitet wurden, das nach dem synthetischen Verfahren von Scholtz hergestellt worden war. Sowohl die freie Base, wie auch ihre Salze erwiesen sich in jeder Hinsicht identisch mit den aus Diphenylpyridincarbonsäure dargestellten, correspondirenden Verbindungen. Die Basen schmolzen gleichzeitig bei 81—82°, die Platinsalze bei 195°, die Goldsalze bei 203—204° und die einmal aus Alkohol umkrystallisirten Pikrate bei 169°. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Diphenylpyridine von Scholtz, von Paal und Strasser und jedenfalls auch von Doebner und Kuntze unter sich identisch sind.

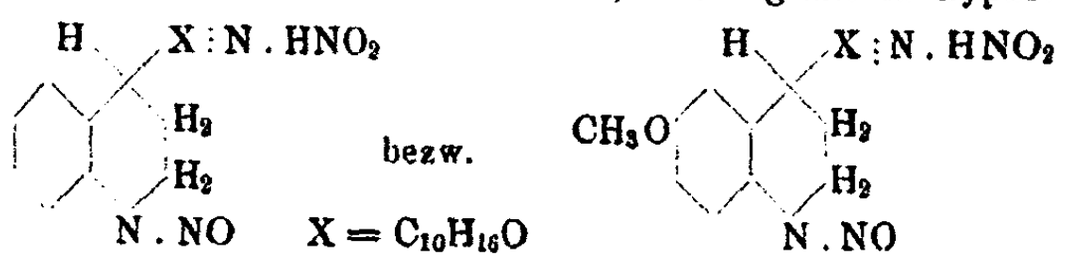
Strasser und ich erhielten seinerzeit durch Reduction mit Natrium aus dem $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin das entsprechende Piperidinderivat in Gestalt eines gelblichen, dickflüssigen Oeles. Auch Scholtz bekam die Base nur in flüssigem Zustande (loc. cit.) Hr. Demeler und ich haben nun neuerdings die nach dem Verfahren von Paal und Strasser gewonnene Pyridinbase der Reduction mit Natrium unterworfen. Das Reductionsproduct wurde mit Aether extrahirt und hinterblieb nach dem Verflüchtigen des Lösungsmittels als farbloses, dickes Oel, welches nach kurzer Zeit durchsichtige, farblose Krystalle abschied, welche, von anhängendem Oel befreit, sich leicht in warmem Alkohol lösen und nach passender Verdünnung mit Wasser in grossen, farblosen, durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 69° krystallisiren. Die öligen Antheile wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure angesäuert und mit Aether bis zur bleibenden Trübung versetzt. Das Diphenylpiperidinchlorhydrat fiel als schweres, weisses Krystallpulver aus, welches ebenso wie das von Scholz dargestellte Salz bei 298° schmolz. Aus dem Chlorhydrat stellten wir wieder die freie Base dar, welche, mit einem Krystall des festen Diphenylpiperidins geimpft, alsbald erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren schmolz die Verbindung ebenso wie die zuerst ausgeschiedene bei 69°. Auf diese Weise gelang es, das gesammte Reductionsproduct, von unvermeidlichen Verlusten abgesehen, in das krystallisirte $\alpha\alpha'$-Diphenylpiperidin überzuführen. Eine Probe desselben wurde in Alkohol unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure gelöst und Aether zugegeben. Nach kurzer Zeit begann die Krystallisation des Chlorhydrates, aber dieses schmolz nun nicht mehr bei 298°, sondern bei 315—316°. Offenbar sind es auch in diesem Falle wieder geringe Beimengungen, welche die Krystallisation der freien nicht weiter gereinigten Base erschweren und den Schmelzpunkt des salzsauren Salzes herabdrücken. Durch Ueberführung der öligen Base in das Chlorhydrat und Fällung desselben mit Aether werden die Verunreinigungen grösstentheils entfernt, denn das aus dem Salz regenerirte Diphenylpiperidin geht rasch und vollständig in den krystallinischen Zustand über.

133. Fritz Konek von Norwall: Ueber Hydroderivate von Chinaalkaloïden.

[Aus dem allgem. chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Budapest; der Akad. d. Wissenschaften allhier vorgelegt.]

(Eingegangen am 19. März.)

In Fortsetzung meiner Versuche über das Verhalten des Cinchonins gegen hydrirende Agentien[1]) bewogen mich die mit Hülfe der Natrium-Amylalkoholmethode erzielten günstigen Resultate, welche bekanntlich zur Auffindung eines wohlcharakterisirten Tetrahydrocinchoninderivates führten, diese Reaction auch auf die übrigen gewöhnlicheren Chinabasen auszudehnen. Ich habe das Cinchonidin, Chinin und Chinidin in den Kreis der Untersuchung gezogen und möchte im Folgenden kurz über die Ergebnisse dieser Arbeit berichten. Sämmtliche vier Chinabasen gehen unter dem Einflusse des Natriums in siedend amylalkoholischer Lösung der Hauptsache nach in Tetrahydroproducte über, welche man aus dem öligen, ätherlöslichen Basengemenge durch nascente salpetrige Säure in Form schön krystallisirter Salze secundär-tertiärer Basen, vom allgemeinen Typus:



isoliren kann.

Es sind dies gelb, orange bis rosa gefärbte Verbindungen: »Nitrosonitrite«, welche die salpetrige Säure am stärker basischen Stickstoff in der structurell noch unbekannten Alkaloïdhälfte, die Nitrosogruppe hingegen am minder basischen Chinolinstickstoff gebunden enthalten; denn sie geben, in wässriger Lösung durch Alkalien zerlegt, ölige Nitrosobasen, welche die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise zeigen und in ätherischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach gefärbte Jodalkyladditionsproducte liefern, also die Nitrosogruppe an demjenigen Stickstoff enthalten, welcher in den gewöhnlichen, farblosen Jodalkylaten und in den einfach sauren Salzen nicht afficirt ist. Hieraus folgt ungezwungen der Schluss, dass dieses Chinolinstickstoffatom in diesen Körpern secundär ist, somit in ihnen echte Tetrahydrochinolinderivate vorliegen. Behandelt man diese Verbindungen mit verdünnter Salzsäure oder mit Zinn und Salzsäure, so entstehen rothgefärbte, unkrystallisirbare, leicht verharzende Substanzen, die ungemein leicht lösliche Salze

[1]) Monatsh. f. Chem. 16, 298; diese Berichte 28, 1637.

liefern und zur weiteren Untersuchung wenig einladend sind. Sie zeigen die Liebermann'sche Reaction nicht, enthalten somit keine Nitrosogruppe mehr. Auffallend ist, dass die auf diese Weise behandelten Chinin- und Chinidinderivate weder mit Chlor- noch mit Bromwasser die so charakteristische Thalleïochinreaction zeigen; es liegt also die Annahme nahe, dass diese Körper, die ja ihrer Zusammensetzung nach unzweifelhaft: »Alkaloïd + HH« enthalten, doch keine echten Derivate des Chinins bezw. Chinidins mehr repräsentiren, und in der X-Hälfte, bei dieser energischen Reduction oder der darauffolgenden Nitrosirung doch vielleicht eine Atomverschiebung statthat, welche dann die Wirkung des dort angreifenden freien Halogens nicht mehr eintreten lassen würde; und vielleicht ist hierin der Grund des Ausbleibens der smaragdgrünen Chininreaction zu suchen. Räthselhaft bleibt jedenfalls der Umstand, dass — wenn diese Pflanzenbasen wirklich eine Vinylgruppe oder ein anderes nicht vollkommen gesättigtes Ringsystem mit dem Cinchoninsäurechinolinkern verbunden enthalten, wie das von mehreren Seiten angenommen und bei natürlichen Alkaloïden ja so häufig beobachtet wird — trotz dem enormen Ueberschuss an Wasserstoff nur vier, nicht aber sechs oder acht Atome addirt werden. Ich möchte hier an das Nicotin erinnern, welches einigen Autoren zufolge nur sechs Atome Wasserstoff fixirt, indem der Pyridinkern zum Piperidin wird, während andere, minder zuverlässige Versuche auch für die Existenz eines Octohydronicotins sprechen. Erwähnenswerth dünkt mich noch die Beobachtung, dass, während Cinchonin in fast quantitativer und Chinin in sehr guter Ausbeute in das Tetrahydronitrosonitrit übergeht, das entsprechende Alkaloïdpaar, Cinchonidin und Chinidin eine viel geringere Menge dieses Derivates liefert; analog giebt z. B. Cinchonidin bei der Oxydation viel weniger Cinchoninsäure, als das isomere Cinchonin; zweifelsohne hängt dieses Verhalten mit der stereochemischen Configuration der Molekel zusammen. Ich bezeichne diese neuen Verbindungen vor der Hand als »Tetrahydroalkaloïdnitrosonitrit«, indem es weiteren Versuchen vorbehalten bleibt, näheren Einblick in ihre Constitution zu gewinnen.

Tetrahydrocinchonidinnitrosonitrit.

Ausgangsmaterial war prachtvoll krystallisirtes Cinchonidin puriss., welches den in der Literatur verzeichneten Schmelzpunkt zeigte. 10 g wurden in 300 g siedendem Amylalkohol mit 30 g Natrium behandelt. Es ist eine intensive Gelbfärbung zu beobachten, welche mit der Zeit verschwindet. Im Uebrigen verfährt man wie bei Cinchonin angegeben wurde. Es ist zweckmässig, die rohen Hydrobasen in verdünnter Salzsäure zu lösen und die saure Flüssigkeit einigemale ausznäthern, um Amylalkoholreste zu entfernen. Dann

werden die Basen mit conc. Ammoniak wieder abgeschieden und in Aether aufgenommen.

Das so gereinigte Product ist ein auch in der Kälte vollkommen ätherlösliches (enthält daher kein unverändertes Cinchonidin mehr) klares, gelbes, schweres Oel, welches mit der Zeit pechartige Consistenz annimmt. Man nitrosirt in der l. c. beschriebenen Weise. Das Nitrosonitrit ist nicht so fest und auch weniger, als beim Cinchonin. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in vacuo getrocknet. Dieses Rohproduct zerreibt man mit kaltem absol. Alkohol, bringt aufs Filter und wäscht so lange, bis der ablaufende Alkohol ungefärbt und das zurückbleibende Salz rein weiss erscheint. Aus kochendem Wasser scheidet sich die Verbindung in gelben, glänzenden Nadeln ab, die 192—193° als Schmelz- und Zersetzungspunkt zeigen; erhitzt man rasch, so findet man den Schmp. leicht einige Grade höher. Der neue Körper hat die Zusammensetzung eines »Tetrahydrocinchonidinnitrosonitrits«: $C_{19}H_{22}N_2O . H_3 . NO . HNO_3$. Bei 110° verliert er nichts an Gewicht.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{26}N_4O_4$..

Procente: C 60.96, H 6.95, N 14.97.

Gef. » » 60.31, » 7.04, » 15.16.

Das Salz ist verschieden vom Tetrahydrocinchoninnitrosonitrit, welches sich, an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, bei 199—200° zersetzt; ausserdem besteht ein Unterschied in der Löslichkeit; das Cinchonidinderivat ist in heissem Wasser schwerer löslich, scheidet sich daher viel rascher und vollkommener ab; auch die Krystalle zeigen Differenzen in Farbe und Form. Die Verschiedenheit der Muttersubstanzen ist somit auch in diesen Derivaten erhalten. (Da die Salze der Chinabasen, bezüglich der Ablenkungsrichtung der Ebene des polarisirten Lichtes, häufige Unregelmässigkeiten aufweisen, habe ich es nicht nöthig gefunden, diese neuen Körper zu polarisiren.) Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit Ammoniak, so scheidet sich die freie Nitrosobase als milchweisse Wolke aus, die spielend in Aether geht, als gelbes Oel hinterbleibt und Liebermann's Reaction in ausgezeichneter Weise zeigt. In der wässrigen Flüssigkeit ist salpetrige Säure nachweisbar. Sie bindet in ätherischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur und sofort Jodmethyl, indem sich ein fester, leicht verharzender, gelblich-weisser Niederschlag abscheidet. Auch andere Salze der Base, wie das Chlorhydrat, das Oxalat, etc. krystallisiren.

Tetrahydrochininnitrosonitrit.

Ich ging aus von Chinin puriss. Die Hydrirung wurde in der eben beschriebenen Weise ausgeführt. Die salzsaure Hydrobasenlösung fluorescirt grüngelb. Die gereinigten Basen lösen sich leicht

und vollkommen in Aether; die verdünnte trockene ätherische Lösung fluorescirt prachtvoll blau; in concentrirtem Zustande ist sie gelb, ohne Fluorescenz. Der Aether hinterlässt ein schweres gelbes Oel, welches in dünner Schicht ebenfalls blau fluorescirt. Beim Nitriren scheidet sich ein im ersten Augenblicke pfirsichblüthenfarbiges Oel ab, welches rasch nachdunkelt und bald zu einer gelblich-weissen, krümligen Masse erstarrt. Das ausgewaschene Salz färbt sich selbst beim Trocknen im Vacuum wieder rosa. Man digerirt es trocken mit kaltem absolutem Alkohol und wäscht, bis das Salz rein weiss wird (der Alkohol färbt sich purpurroth); nach einiger Zeit jedoch nimmt es an der Luft wieder Rosafärbung an. Die so gereinigte Verbindung scheidet sich aus kochendem Wasser in Form glitzernder, gelber Nadeln sofort ab, die genau dieselbe Farbenwandlung zeigen. Oft erhält man das Salz direct in prachtvoll dunkelrosa gefärbten flimmernden Nadeln; auch aus Alkohol erhaltene gelbe Krystalle verwandeln ihre Nuance in der angeführten Weise. Schmelz- und Zersetzungspunkt 188°. Der neue Körper hat die erwartete Zusammensetzung eines »Tetrahydrochininnitrosonitrites«: $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_3 . NO . HNO_2$. Bei 110° verliert er nicht an Gewicht.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{28}N_4O_5$.

Procente: C 59.40, H 6.93, N 13.86.

Gef. » » 58.68, » 6.86, » 14.30.

Alkalien fällen aus der wässrigen Lösung dieses Salzes die Nitrosobase als rosa angehauchte Wolke, welche leicht in Aether geht und als röthliches zähes Oel hinterbleibt. Es zeigt unter prachtvollen Farbenerscheinungen die Liebermann'sche Reaction; in der wässrigen, ätherfreien Flüssigkeit ist salpetrige Säure enthalten. Auffallend ist, dass eine alkoholische Lösung der Nitrosobase die Thalleïochinreaction weder mit Chlor- noch mit Bromwasser zeigt. Kocht man die verdünnte salzsaure Nitrosonitritlösung einige Minuten, so entweicht stürmisch salpetrige Säure, indem sich die Flüssigkeit olivengrün färbt. Versetzt man jetzt die beim Verdünnen tiefroth werdende Solution mit Ammoniak, so scheiden sich rothe ätherlösliche Flocken ab, welche die smaragdgrüne Chininreaction ebenfalls nicht zeigen.

Tetrahydrochinidinnitrosonitrit.

Bei dieser Untersuchung verwandte ich Chinidin puriss. kryst. vom richtigen Schmelzpunkt. Die Hydrirung wurde genau wie in den vorangehenden Fällen ausgeführt. Die gereinigten Hydrobasen stellen ein schweres rothbraunes Oel dar, welches bald gummiartig wird, in Aether leicht und ohne Rückstand löslich ist und in dünner Schicht schön blau fluorescirt. Beim Nitrosiren zeigt es die beim Chinin beschriebenen Farbenerscheinungen; das Product erstarrt überhaupt nicht, sondern bildet ein halbfestes braunes Harz. Dieses wird

möglichst abgepresst, in vacuo über Schwefelsäure getrocknet und dann mit kaltem absol. Alkohol digerirt, schliesslich am Filter rein gewaschen. 10 g Chinidin liefern 4 g dieses zum Umkrystallisiren reinen Productes. Aus kochendem Wasser scheidet sich der Körper oft ölig ab, erstarrt aber sofort zu tiefgelben glänzenden Nadeln, die sich zu grossen keil- und fächerförmigen Formen zusammenlagern. Schmelz- und Zersetzungspunkt 178—179°. Aus Weingeist erhält man das Salz in gelbbraunen, prismatischen Krystallen vom selben Schmelzpunkt. Es zeigt die beim isomeren Chininkörper beobachteten Farbenwandlungen nicht und ist von demselben durch Schmelzpunkt, Farbe und Krystallhabitus viel schärfer unterschieden als das Cinchonidin- vom Cinchoninderivate. Der neue Körper hat die erwartete Zusammensetzung eines Tetrahydrochinidinnitrosonitrites, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_3 . NO . HNO_2$. Bei 110° verliert er nicht an Gewicht.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{28}N_4O_5$.

Procente: C 59.40, H 6.93, N 13.86.

Gef. » » 59.38, » 7.01, » 14.03.

Uebersättigt man die wässrige Lösung des neuen Salzes mit Alkalien, so fällt die Nitrosobase als milchweisse Emulsion (nicht rosa gefärbt, wie bei Chinin), welche leicht in Aether geht, mit Phenol und conc. Schwefelsäure die charakteristische Blaufärbung, hingegen nicht die Thalleïochinreaction zeigt. In der wässrigen Flüssigkeit ist salpetrige Säure nachweisbar.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, der vielen vergeblichen Versuche kurz Erwähnung zu thun, welche ich anstellte, um vom »Tetrahydrocinchoninnitrosonitrit« aus mit Hülfe der O. Fischerschen Umlagerung zu einem »*p*-Nitrosocinchonin« zu gelangen, welchen Körper ich alsdann in *p*-Methoxycinchonin«, d. i. Chinin überzuführen gedachte. Meine Bemühungen scheiterten an der unerquicklichen Beschaffenheit der Körper, welche aus der Wechselwirkung von Salzsäure, alkoholischer Salzsäure, Zinn und Salzsäure und der Nitrosohydrobase hervorgehen. — Schliesslich erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, der Direction der Höchster Farbwerke für ihre Liberalität, mit welcher sie mir grössere Mengen Tetrahydrocinchoninnitrosooxalat zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle meinen höflichsten Dank auszusprechen.

134. Otto Behrend: Constitutionsbeziehungen zwischen Ricinölsäure- und Oelsäurederivaten.

(Eingegangen am 26. März.)

In diesen Berichten 28, 2248 habe ich die Chlorketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_5CHClCH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH$, beschrieben, welche man aus der Ketooxystearinsäure (aus Ricinölsäure) erhält. Es war mir dort auch schon gelungen, diese Säure einerseits in eine zugehörige ungesättigte Ketosäure, sowie andererseits in gewöhnliche Stearolsäure überzuführen. Es schien mir aber ferner noch erwünscht, von der Chlorketostearinsäure aus womöglich zu der zugehörigen gesättigten Ketostearinsäure und zur Stearinsäure selber zu gelangen.

Beide Absichten ist es mir zu erreichen geglückt.

Da ich mit der Chlorketostearinsäure zunächst Schwierigkeiten für meine Absicht fand und möglicherweise besseren Erfolg von der entsprechenden Bromverbindung erwarten zu dürfen glaubte, stellte ich die Bromketostearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_5CHBrCH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH,$$

dar. Man erhält sie durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in die eisessigsaure Lösung der Ketooxystearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_5CH.OHCH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH,$$

und stellt sie aus der Reactionsmischung in derselben Weise rein dar, wie ich dies für die Chlorketostearinsäure angegeben habe.

Bromketostearinsäure krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in kleinen Nadeln, die bei 55° schmelzen. Sie ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{33}O_3Br$.

Procente: Br 21.22.

Gef. » » 21.14.

Sie spaltet schon bei öfterem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol Bromwasserstoff ab und verwandelt sich in die Ketooxystearinsäure zurück, wie dies die Eigenschaften und Analyse des Reactionsproductes zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}O_4$.

Procente: C 68.78, H 10.82.

Gef. » » 68.33, » 11.17.

Für meine Zwecke erwies sie sich daher weniger brauchbar als die Chlorketostearinsäure.

Dagegen kam ich von der Chlorketostearinsäure erfreulicher Weise sehr leicht zur Stearinsäure, indem ich die Chlorketostearinsäure mit Jodwasserstoffsäure im Rohr drei Stunden auf 180° erhitzte.

Die Stearinsäure, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, die ich erhielt, schmilzt bei 71°, ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in

Blättchen, ganz wie die gewöhnliche Stearinsäure, ist also mit dieser identisch.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{36}O_2$.

Procente: C 76.05, H 12.68.

Gef. » » 75.65, » 12.91.

Claus und Hasenkampf[1]) haben auch bereits Stearinsäure aus Ricinölsäure erhalten. Sie schütteln Ricinölsäure mit Wasser zu einer Emulsion und tragen unter Erwärmen Phosphor und Jod ein. Durch Reduction der so gewonnenen Jodstearidensäure erhalten sie Stearinsäure.

Durch diese Darstellung, wie durch meine oben bewerkstelligte Ueberführung der Chlorketostearinsäure in Stearolsäure und Stearinsäure ist in von einander unabhängiger Weise bewiesen, dass die Ricinölsäure die Kohlenstoffkette der Stearinsäure besitzt.

In meiner früheren Abhandlung war nachgewiesen worden, dass die der Chlorketostearinsäure zu Grunde liegende Ketostearinsäure (auf Grund der Constitution der Ketooxystearinsäure[2])) trotz gleicher Kohlenstoffstructur, doch von der Ketostearinsäure, die Baruch aus der Stearolsäure gewonnen hat, verschieden sein müsste.

Dies war nur noch so denkbar, dass Baruch's Säure 10 Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$, ist, während die aus der Chlorketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_5CHCl(CH_2)_2CO(CH_2)_7COOH$, erhaltene die 9 Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$, sein muss.

Zum specielleren Nachweis dessen war es daher nöthig, das Chlor der Chlorketostearinsäure ohne gleichzeitige andere Veränderung durch Wasserstoff zu resubstituiren.

9 Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$.

Chlorketostearinsäure wurde mehrere Stunden in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure bei 80—90° behandelt.

Beim Eingiessen in Wasser wurde ein chlorfreier fester Körper erhalten, der ein Gemisch von Ester und Säure war. Dieser wurde verseift und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 83°. Diese Ketostearinsäure ist also thatsächlich von derjenigen Baruch's verschieden, welche bei 76° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}O_3$.

Procente: C 72.48, H 11.41.

Gef. » » 72.13, » 11.58.

Für die Richtigkeit dieser Constitutionsannahme konnte ich in der That noch ferner den Beweis aus den Spaltungsstücken des Oxims dieser Säure führen. Das Letztere wurde durch zweistündiges Erhitzen der

---

[1]) Diese Berichte 9, 1916.

[2]) Goldsobel, diese Berichte 27, 3121.

9 Ketostearinsäure mit salzsaurem Hydroxylamin in ätzalkalischer Lösung erhalten, aber nicht in reinem Zustand dargestellt, sondern gleich durch Lösen in der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure und dreistündiges Stehenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach Beckmann's Methode umgelagert. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Product aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{18}H_{35}O_3N$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{35}O_3N$.

Procente: N 4.47.

Gef. » » 4.95.

Der Schmelzpunkt, der bei 75—85° gefunden wurde, spricht dafür, dass ein Gemisch beider stereoisomeren Formen der Verbindung vorliegt. Durch dreistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° wurde die Verbindung gespalten. Die Spaltungsproducte wurden nach der von Baruch [1]) angegebenen Weise getrennt. Zunächst wird der mit Wasser versetzte Rohrinhalt aus einem geräumigen Kolben im Wasserdampfstrom destillirt. Dabei geht ein Product über, das bei 31° schmilzt und Dekansäure ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$.

Procente: C 69.77, H 11.62.

Gef. » » 69.42, » 11.86.

Der Kolbeninhalt wird nun mit einem Ueberschuss an Aetznatron alkalisch gemacht und im Dampfstrom weiter abgetrieben. Hierbei geht ein unangenehm riechendes Oel über, das ausgeäthert, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt wurde. Das hierbei fallende gelbe krystallinische Platindoppelsalz ist das des salzsauren Nonylamins.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{19}NH_2HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 27.91.

Gef. » » 27.84.

Der im Kolben zurückgebliebene Destillationsrückstand wird durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht, mit Salzsäure angesäuert, nach längerem Stehen das ausgeschiedene Product abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es schmilzt bei 106° und erweist sich dadurch und durch die folgende Analyse als Azelaïnsäure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$.

Procente: C 57.44, H 8.51.

Gef. » » 57.21, » 8.77.

Das Filtrat von der Azelaïnsäure dampft man zur Trockne, extrahirt die Masse mit absolutem Alkohol, filtrirt und bringt die alkoholische Lösung zur Trockne; dieser Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Der gelbe krystallinische Niederschlag erwies sich als das Platindoppelsalz der salzsauren Aminooctansäure.

[1]) Diese Berichte 27, 172.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{15}NH_2O_2HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 26.68.

Gef. » » 26.41.

Die Ausbeuten bei dieser Spaltung des umgelagerten Oxims lassen allerdings sehr zu wünschen übrig, namentlich weil ein beträchtlicher Theil des Umlagerungsproductes verharzt.

Demnach sind folgende vier Spaltungsproducte erhalten worden:

$CH_3(CH_2)_8NH_2$, Nonylamin,
$COOH(CH_2)_7COOH$, Azelaïnsäure,
$CH_3(CH_2)_8COOH$, Dekansäure,
$NH_2(CH_2)_7COOH$, Aminooctansäure,

welche mit der Constitution der

9 Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$

in sehr gutem Einklang stehen, indem die Umlagerung und die Spaltung nach folgendem Schema vor sich gehen.

	9 Ketostearinsäure, Schmp. 83°.	10 Ketostearinsäure, Schmp. 76° von Baruch.
	$CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$	$CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$
das Oxim	$CH_3(CH_2)_8\overset{\ddot{}}{C}(CH_2)_7COOH$ $\ddot{}$ HON	$CH_3(CH_2)_7\overset{\ddot{}}{C}(CH_2)_8COOH$ $\ddot{}$ HON
	$CH_3(CH_2)_8\overset{\ddot{}}{C}(CH_2)_7COOH$ $\ddot{}$ NOH	$CH_3(CH_2)_7\overset{\ddot{}}{C}(CH_2)_8COOH$ $\ddot{}$ NOH
durch Umlagerung	$CH_3(CH_2)_8CONH(CH_2)_7COOH$	$CH_3(CH_2)_7CONH(CH_2)_8COOH$
durch Spaltung	$CH_3(CH_2)_8NH \mid H$ $\quad CO(CH_2)_7COOH \mid OH$	$CH_3(CH_2)_7NH \mid H$ $\quad CO(CH_2)_8COOH \mid OH$
	$CH_3(CH_2)_8CO \mid OH$ $\quad NH(CH_2)_7COOH \mid H$	$CH_3(CH_2)_7CO \mid OH$ $\quad NH(CH_2)_8COOH \mid H$

Org. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

135. A. Spiegelmann: Ueber die Constitution der Behenoxyl- und Stearoxylsäure.

(Eingegangen am 26. März.)

Durch Einwirkung von 1 resp. 2 Mol. Hydroxylamin auf die aus der Behenolsäure durch Oxydation mittels Salpetersäure entstehende Behenoxylsäure $C_{22}H_{40}O_4$ bin ich (diese Berichte 28, 276) zu der Diketoxim- und Ketoketoximbehensäure gelangt.

Es ist mir im weiteren Verlaufe der Untersuchung nicht gelungen, die Diketoximbehensäure einer glatten Beckmann'schen Umlagerung zu unterwerfen; es entstehen Producte, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren stets noch Hydroxylamin abspalten. Dagegen geht die Ketoketoximbehensäure bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung ziemlich glatt in ein isomeres Amid über.

Zu der ätherischen Lösung von 1 Mol. der Ketoketoximsäure bringt man zu dem Zweck unter guter Kühlung nach einander in kleinen Portionen 3 Mol. Phosphorpentachlorid. Die Lösung wird dann vom unveränderten Chlorphosphor in kaltes Wasser gegossen, bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen und einige Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich dann ein Theil des Umlagerungsproductes in fast reinem Zustande ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus 95procentigem Alkohol schmilzt die Substanz bei 116°. Sie ist die

Pelargylamidobrassylsäure, $CH_3(CH_2)_7CONHCO(CH_2)_{11}CO_2H$.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{41}NO_4$.

Procente: C 68.93, H 10.70, N 3.66.

Gef. » » 68.52, » 11.10, » 3.66.

Sie ist in Aether wenig, in Ligroïn und Wasser nicht, in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich.

Die Mutterlauge hinterlässt beim Verdampfen einen weissen Rückstand, der ein Gemisch der vorigen Verbindung mit deren Spaltungsproducten ist, die ihre Entstehung wohl der hydrolytischen Wirkung der nascirenden Salzsäure verdanken.

Die Spaltung der Pelargylamidobrassylsäure geschah in der Weise, dass je 2 g der Rohsubstanz mit der 10fachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) 3—4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt wurden. Der Rohrinhalt wurde der Dampfdestillation unterworfen. Es geht zunächst ein farbloses Oel über, das mit Aether aufgenommen und getrocknet wurde. Es ist in Soda löslich, erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann bei 12°, und erwies sich durch die Analyse als

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O_2$.

Procente: C 68.35, H 11.39.

Gef. » » 68.65, » 12.17.

Baryumsalz: Ber. für $C_{18}H_{34}O_4Ba$.

Procente: Ba 30.36.

Gef. » » 30.37.

Die Flüssigkeit im Destillirkolben wird mit Natron alkalisch gemacht und nochmals destillirt. Die übergehende alkalisch reagirende Flüssigkeit wird in verdünnter Salzsäure aufgefangen, die Lösung eingedampft und mit Platinchlorid gefällt. Das gelbe krystallinische Salz erwies sich als

Platinsalmiak, $(NH_4)_2PtCl_6$.

Analyse: Berechnet für $N_2H_4PtCl_6$.

Procente: Pt 43.92.

Gef. » » 44.02.

Der alkalische Kolbeninhalt wird durch Filtriren von Harzen befreit und mit Salzsäure angesäuert. Der ausfallende weisse Niederschlag wird mit viel Wasser mehrmals ausgekocht. Es hinterbleiben geringe Mengen Harze, während der Hauptttheil aus dem Filtrat in weissen Flocken ausfällt, die in heissem Wasser wenig, in kaltem nicht löslich sind und aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiren. Schmp. 112°. Die Verbindung ist

Brassylsäure, $C_{13}H_{24}O_4$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{24}O_4$.

Procente: C 63.93, H 9.84.

Gef. » » 63.66, » 10.19.

Silbersalz: Ber. für $C_{13}H_{22}O_4Ag_2$.

Procente: Ag 47.07.

Gef. » » 46.96.

Der Rest der sauren Flüssigkeit wird zur Staubtrockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgekocht; hierbei geht nichts in Lösung, eine Aminosäure ist also nicht vorhanden. Dass der gesammte Stickstoff aus dem Amid in der That als Ammoniak abgespalten wird, ergab ein mit der reinen Verbindung angestellter quantitativer Versuch. Dem durch Umlagerung der Ketoketoximbehensäure entstandenen Amid kommt daher die Zusammensetzung

$$CH_3(CH_2)_7CONHCO(CH_2)_{11}CO_2H,$$

dieser selbst daher die Formel

$$CH_3(CH_2)_7\underset{\underset{NOH}{\vdots}}{C}CO(CH_2)_{11}CO_2H \quad \text{oder} \quad CH_3(CH_2)_7CO\underset{\underset{HON}{\vdots}}{C}(CH_2)_7CO_2H$$

zu. Die Constitutionsformel der Behenoxylsäure ist dann

$$CH_3(CH_2)_7COCO(CH_2)_{11}CO_2H,$$

wie dies gemäss der für die Behenolsäure bewiesenen Formel

$$CH_3(CH_2)_7C:C(CH_2)_{11}CO_2H$$

zu erwarten war.

Zur Bestätigung ihres 1,2-Diketocharakters wurde das Verhalten der Behenoxylsäure gegen o-Phenylendiamin untersucht. Die alkoholische Lösung von 1 Mol. Säure mit 1 Mol. o-Phenylendiaminchlorhydrat wurde einige Minuten erwärmt, dann mit viel Wasser verdünnt und das sich abscheidende Oel mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Wasser bis zum Aufhören der Salzsäurereaction gewaschen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterbleibt eine weisse Masse, die bei 45° schmilzt, in Wasser und Ligroïn nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Es ist das

Oktyl-Dodecylsäurechinoxalin, $C_6H_4 \begin{cases} N \\ N \end{cases} \begin{matrix} C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3 \\ C \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H \end{matrix}$

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{44}N_2O_2$.

Procente: C 76.36, H 10.00, N 6.36.
Gef. » » 76.13, » 10.29, » 6.71.

Die Verbindung hat den basischen Charakter völlig eingebüsst; sie löst sich nicht in Salzsäure und bildet nur in absolut ätherischer Lösung ein Chlorhydrat. In verdünnter Soda ist sie in der Kälte löslich. Die salzsaure alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid ein anfangs öliges hellgelbes Platinchloriddoppelsalz (Pt 15.08, gef. 14.46).

Im Anschluss an die frühere Mittheilung sei noch Folgendes bemerkt: Die hellgelben Lösungen der Behenoxylsäure entfärben sich im directen Sonnenlicht unter Bildung eines sehr leicht löslichen, niedrig schmelzenden, bisher noch nicht genauer untersuchten Productes. — Der Schmelzpunkt der Behenoxylsäure hat sich durch weitere Reinigung auf 95° erhöhen lassen. — Für die Darstellung der Ketoketoximsäure hat es sich praktisch erwiesen, die Verhältnisse so zu wählen, dass etwas unveränderte Diketosäure verbleibt, die sich dann durch Krystallisiren aus Benzol leicht entfernen lässt. — Die so dargestellte Oximverbindung schmilzt scharf bei 85—86°. Die bei ihrer ersten Darstellung aufgefundene stickstofffreie, für Behensäure gehaltene Verbindung hat sich als Arachinsäure erwiesen, die der Behenoxylsäure hartnäckig anhaftet, wie ich später öfter zu beobachten Gelegenheit hatte.

Für die aus Stearolsäure durch Oxydation mit Salpetersäure entstehende Stearoxylsäure ist bisher nur die Diketoximverbindung beschrieben. Wie bei der Behenoxylsäure lässt sich auch die Ketoketoximstearinsäure darstellen. Schmp. 76—81°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{33}NO_4$.

Procente: C 66.06, H 10.09, N 4.28.
Gef. » » 66.30, » 10.31, » 4.40.

Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid lagert sie sich in die

Pelargylamidazelaïnsäure

um.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{33}NO_4$.

Procente: N 4.28.

Gef. » » 4.48.

Dieses zerfällt bei der hydrolytischen Spaltung mittels Salzsäure (1.19) im Rohr bei 100° in Pelargonsäure, Azelaïnsäure und Ammoniak.

Hieraus ergeben sich für die Pelargylamidazelaïnsäure (I), die Ketoketoximstearinsäure (II) und die Stearoxylsäure (III) folgende Constitutionsformeln:

I. $CH_3(CH_2)_7CONHCO(CH_2)_7CO_2H$

II. $CH_3(CH_2)_7\underset{\cdot\cdot}{C}CO(CH_2)_7CO_2H$ (NOH) oder $CH_3(CH_2)_7CO\underset{\cdot\cdot}{C}(CH_2)_7CO_2H$ (HON)

III. $CH_3(CH_2)_7COCO(CH_2)_7CO_2H$.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

136. J. Goldstein: Ueber das Verhalten von aromatischen Basen gegen Benzal- und Furfuralmalonsäureester.

(Eingegangen am 26. März.)

Im Verfolg meiner gleich betitelten Arbeit[1]) habe ich noch einige weitere Basen an die obengenannten Ester additionell anzulagern versucht; zunächst das unsymmetrische Methylphenylhydrazin, um dadurch zur genauen Kenntniss desjenigen Ammoniakrestes zu gelangen, mit welchem das Phenylhydrazin die Anlagerung bewirkt, dann das Piperidin und das Coniin, um neue Ringbildungen zu erzielen, was mir auch beim Coniin geglückt ist.

β-Methylphenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester.

$$C_6H_5 . CH . CH . (COOC_2H_5)_2$$
$$C_6H_5 > N . NH$$
$$CH_3$$

Die Addition von Methylphenylhydrazin an den Benzalmalonsäureester verläuft ganz ähnlich wie die des Phenylhydrazins. Die nach zwei Tagen syrupdick gewordene Masse krystallisirt beim Reiben. Aus 93proc. Alkohol umkrystallisirt, bildet sie ein weisses krystallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich ist.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1450.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}O_4N_2$.

Procente: C 68.10, H 7.02, N 7.56.

Gef. » » 68.16, » 7.33, » 7.91.

Das salzsaure Salz, wie früher dargestellt, ergab:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{27}O_4N_2Cl$.

Procente: Cl 8.73.

Gef. » » 8.68.

Durch Wasser zerfällt es vollständig in Salzsäure und β-Methylphenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester.

Auch die Verseifung des letzteren Esters verläuft wie früher und liefert ein der analogen Verbindung des Phenylhydrazins ganz ähnliches Dikaliumsalz:

$$C_6H_5 . CH . CH . (COOK)_2$$
$$C_6H_5 > N . NH$$
$$CH_3$$

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}O_4N_2K_2$.

Procente: K 20.00.

Gef. » » 19.79.

Aus der wässrigen Lösung dieses Kaliumsalzes lassen sich durch Chlorbaryum, Chlorcalcium und Bleiacetat die entsprechenden Salze in weissen Flocken fällen; dagegen wurden das Silber- und Kupfersalz nicht erhalten, da eine Ausscheidung von Silber resp. Kupferoxydul eintrat.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure, so erhält man nicht die freie β-Methylphenylhydrazidobenzylmalonsäure, sondern Methylbenzylidenhydrazon, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne gelbe Nadeln bildet, die bei 106° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$.

Procente: C 80.00, H 6.66, N 13.33.

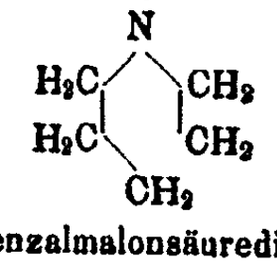
Gef. » » 79.77, » 6.75, » 13.54.

Die β-Methylphenylhydrazidobenzylmalonsäure zerfällt daher, sobald sie frei wird, nach der folgenden Gleichung in Methylbenzylidenhydrazon und Malonsäure, die sich im Filtrat leicht nachweisen lässt.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . CH . (COOH)_2 \\ C_6H_5 > N . NH \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 . CH \\ C_6H_5 > N . \ddot{N} \\ CH_3 \end{matrix} + CH_2(COOH)_2.$$

β-Piperidobenzylmalonsäurediäthylester.

$$C_6H_5 . CH . CH . (COOC_2H_5)_2$$



Piperidin und Benzalmalonsäurediäthylester vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung, wobei der Piperidingeruch verschwindet.

Die syrupdicke Mischung erstarrt nach mehreren Stunden krystallinisch. Die Reaction verläuft quantitativ. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und kaltem Ligroïn löslich. Mehrmals aus warmem Ligroïn umkrystallisirt bildet sie weisse filzige Kryställchen vom Schmp. 58—59°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{27}O_4N$.

Procente: C 68.48, H 8.10, N 4.20.

Gef. » » 68.22, » 8.12, » 4.43.

Das salzsaure Salz wurde wie bei der vorhergehenden Verbindung dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{28}O_4N.Cl$.

Pocente: Cl 9.60.

Gef. » » 9.37.

β-Piperidobenzylmalonsaures Kali.

$$C_6H_5.\dot{C}H.CH.(COOK)_2$$
$$H_{10}C_5\dot{N}$$

Erwärmt man den β-Piperidobenzylmalonsäurediäthylester mit absolut alkoholischem Kali eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so erstarrt beim Erhitzen die Masse gelatinös; beim nachfolgenden Waschen mit Alkohol und Aether wird sie krystallinisch.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}O_4NK_2$.

Procente: K 22.09.

Gef. » » 22.43.

Das Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge. Das Silbersalz schwärzt sich schnell.

Die freie β-Piperidobenzylmalonsäure ist nicht existenzfähig. Sie zerfällt beim Freimachen in Piperidin, Bittermandelöl und Malonsäure:

$$C_6H_5.\dot{C}H.CH.(COOH)_2 \atop \dot{N}.C_5H_{10} = C_6H_5.CHO + NH.C_5H_{10} + CH_2(COOH)_2$$

Dass bei der Addition von aromatischen Basen an Benzalmalonsäureester der Wasserstoff der Amid- oder Imidgruppe sich an das α-Kohlenstoffatom anlagert, während der Rest in die β-Stellung tritt, ergiebt sich aus Folgendem.

Behandelt man den β-Piperidobenzylmalonsäureester in einer absolut alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge einer absolut alkoholischen Natriumalkoholatlösung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein Salz von folgender Zusammensetzung aus.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}O_4NNa_3$.

Procente: Na 20.11.

Gef. » » 19.87, 19.97.

Die Verbindung ist also das Trinatriumsalz der β-Piperidobenzylmalonsäure und besitzt die Formel:

$$C_6H_5 . CH . CNa(COONa)_2$$
$$H_{10}C_5N$$

wonach ausser den beiden Wasserstoffen der Carboxylgruppen noch ein drittes vorhanden ist, welches also einem im Methylenrest der Malonsäure noch vorhandenen Wasserstoff entspricht.

Eine analoge Verbindung habe ich vom β-Anilidobenzylmalonsäurediäthylester erhalten. Das Trinatriumsalz der β-Anilidobenzylmalonsäure ergab:

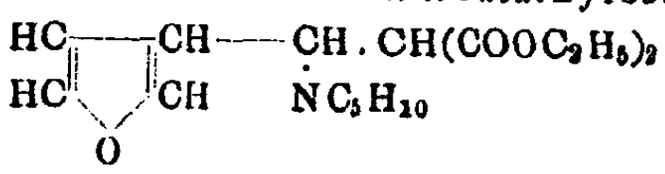
$$C_6H_5 . CH . CNa(COONa)_2$$
$$C_6H_5N . H$$

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_4Na_3N$.

Procente: Na 19.65.

Gef. » » 19.78.

β-Piperidofurfuralmalonsäurediäthylester,



Gegen Furfuralmalonsäurediäthylester verhält sich Piperidin ähnlich wie gegen Benzalmalonsäureester. Beim Vermischen molekularer Mengen wird die Mischung blutroth und nach einigen Tagen syrupdick. Stark abgekühlt erstarrt sie zu einer festen Masse, die auf Thon abgesaugt wurde. Sie wurde dann in Ligroïn gelöst, nach dessen Verdunstung die noch feuchte Masse von Neuem auf Thon gestrichen wurde. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, und die noch stark gefärbten trocknen Krystalle in Aether gelöst und mit Thierkohle gekocht, bis die ätherische Lösung entfärbt war.

Die Verbindung krystallisirt dann in bei 35—37° schmelzenden Nadeln.

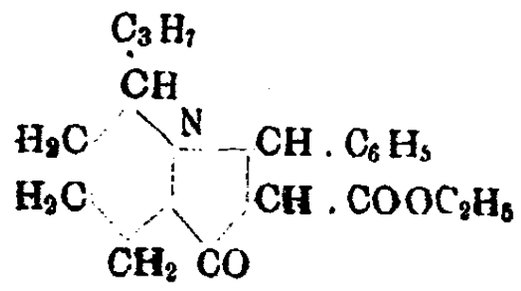
Analyse: Ber. für $C_{17}H_{25}O_5N$.

Procente: C 63.16, H 7.73, N 4.62.

Gef. » » 62.97, » 7.91, » 4.75.

Einwirkung von Coniin auf Benzalmalonsäurediäthylester.

Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäureester.



Aeusserlich ganz anders wie Piperidin verhält sich Coniin gegen Benzalmalonsäureester. Die Mischung wird selbst nach monate-

langem Stehen nicht fest. Erst im Vacuumexsiccator scheiden sich allmählich Kryställchen aus, mit denen sich dann das Ganze bald zum Erstarren bringen lässt.

Auf Porzellan abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt schmelzen sie bei 150—152°. Die Analysen von Substanzen aus drei verschiedenen Darstellungen ergaben stets dieselben Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{27}O_3N$.

Procente:	C 72.94,	H 8.20,	N 4.26.
Gef. »	» 72.71, 73.02, 72.80,	» 7.93, 7.95, 8.03,	» 3.94.

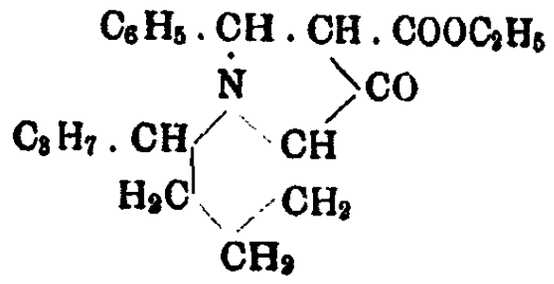
Die Einwirkung des Coniins auf den Benzalmalonsäureester verläuft also so, dass aus dem Additionsproduct noch ein Molekül Alkohol austritt.

$$C_6H_5.CH{:}C(COOC_2H_5)_2 + C_8H_{17}N = C_2H_5OH + C_{20}H_{27}O_3N.$$

In der That lässt sich in den Mutterlaugen der erstarrten Substanz Alkohol nachweisen.

Die der neuen Verbindung zu Grunde liegende Base kann als ein Indonderivat betrachtet werden, in welchem sich an Stelle einer Methingruppe ein Stickstoffatom befindet. Bezeichnet man eine derartige Base als Azindon, so ist die neue Verbindung

Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäureester:



Die Verbindung ist in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn. Sie löst sich in Salzsäure und wird daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt.

Aus der Lösung in Salzsäure fällt Platinchlorid ein orangegelbes Platindoppelsalz, das in Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Analyse: Ber. für $(C_{20}H_{27}O_3N.HCl)_2PtCl_4$.

	Procente:	Pt 18.20.
Gef.	»	» 17.85.

Das Golddoppelsalz fällt als canariengelber Niederschlag, der sehr leicht Gold ausscheidet. Vor Licht geschützt und im Vacuumexsiccator getrocknet ergab es bei der

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{27}NO_3.HCl.AuCl_3$.

	Procente:	Au 29.36.
Gef.	»	» 29.03.

Bei der Destillation wird der Ester unter Rückbildung von Coniin zerlegt.

Das bei der Verseifung des oben genannten Esters entstehende Kaliumsalz vermochte ich nicht zu isoliren. Aus der wässrigen Lösung stellte ich durch Ansäuern mit Essigsäure, wobei ein kleiner Theil der freien Säure ausfällt, der abfiltrirt wird, durch Bleiacetat das Bleisalz dar, das in weissen Flocken fällt. Nebeneinander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, wurde es im Vacuumexsiccator getrocknet und dann analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{44}O_8N_2Pb + H_2O$.

Procente: Pb 25.00.

Gef. » » 25.17.

Die freie Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäure gewinnt man aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes durch sehr vorsichtiges Fällen mit verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure. Sie stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein weisses krystallinisches Pulver dar, das bei 85° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}NO_3$.

Procente: C 71.76, H 7.64.

Gef. » » 71.61, » 7.92.

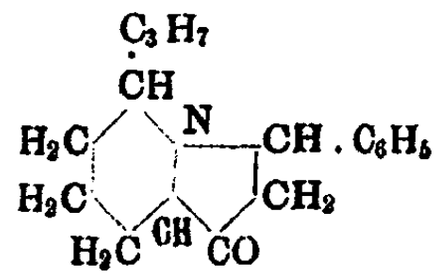
Bei 95° verliert diese Säure Kohlendioxyd und geht in eine Verbindung über, die bei 212° schmilzt. Besser erhält man letztere, wenn man den Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäureester längere Zeit mit alkoholischem Kali kocht, die Lösung stark concentrirt und dann Wasser zusetzt und weiter erhitzt, um die letzten Spuren Alkohol zu verjagen. Es fällt dann die betreffende Verbindung in weissen Blättchen, die aus Alkohol umkrystallisirt, im Vacuumexsiccator getrocknet und dann analysirt wurden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{23}ON$.

Procente: C 79.37, H 8.94.

Gef. » » 79.44, » 8.87.

Diese Verbindung ist daher Tetrahydropropylphenylazindon und besitzt die folgende oder deren tautomere Formel:



Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

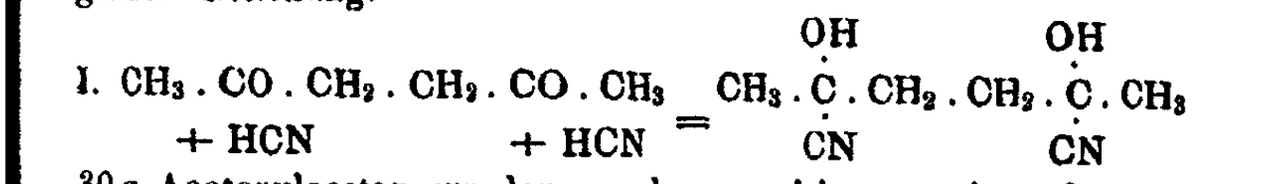
137. N. Zelinsky und W. Issajew: Ueber stereoisomere Dimethyldioxyadipinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 21. März.)

Das Studium der Eigenschaften der Dimethyldioxyadipinsäuren hatte den Einen von uns schon längere Zeit im weiteren Verfolg seiner Arbeiten über Dioxyglutarsäuren beschäftigt, jedoch bot die Synthese der Dimethyldioxyadipinsäuren derartige Schwierigkeiten, dass irgendwie nennenswerthe Ausbeuten in der ersten Zeit nicht zu erhalten waren. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns nunmehr gelungen, sogar eine nahezu quantitative Ausbeute zu erzielen und zwar durch eine kleine Abänderung der gewöhnlichen Versuchsbedingungen. Dieselbe bestand in der Vermeidung jeglicher Erwärmung auf dem Wasserbade beim Verseifen des Nitrils der Säure mit Salzsäure; wird diese Bedingung nicht eingehalten, so entstehen nur harzige Producte.

Wir gingen aus vom Acetonylaceton, das wir nach der Vorschrift von Knorr[1]) in vorzüglicher Ausbeute erhielten. Durch Anlagerung von Cyanwasserstoffsäure erhielten wir das Nitril der gewünschten Säure. Die Ingredientien nahmen wir entsprechend folgender Gleichung:



30 g Acetonylaceton wurden zu dem zerriebenen reinen Cyankalium (34.2 g) zugefügt und zu dem Gemisch durch einen Tropftrichter tropfenweise, langsam unter guter Kühlung mit Eiswasser 52.3 g Salzsäure (spec. Gew. 1.18) zufliessen lassen. Die Reactionsmasse wurde drei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Alsdann setzten wir ungefähr das gleiche Volumen conc. Salzsäure zu und liessen das Gemisch wieder einige Tage stehen. Der Kolbeninhalt war zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nach Zusatz von soviel Wasser, dass alles entstandene Chlorammonium und Chlorkalium sich löste, erwies sich nach dem Absaugen der ungelöst hinterbliebene Theil als eine organische Säure, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser analysenrein war. Aus 30 g Acetonylaceton erhielten wir 28 g reiner Säure. Da hier das Vorhandensein von zwei stereoisomeren Säuren vorauszusehen war, so unterwarfen wir dieses Product einer fractionirten Krystallisation aus Wasser. Als Endresultat derselben erhielten wir die nachstehenden drei Fractionen:

---

[1]) Knorr, diese Berichte 22, 2100.

I. Schmp. 212° (grösste Menge), gut ausgebildete monokline Prismen, stark lichtbrechend.

II. Schmp. 200—207°, kugelförmige Krystallaggregate.

III. Schmp. 191—192° (geringe Menge), prismatische Nadeln.

Analysirt wurden die Fractionen I und III, während die Zusammensetzung der II. Fraction nur durch Titration festgestellt wurde:

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_6$.

	Procente:	C 46.60,		H 6.80.	
Gef. I.	»	» 46.22,	46.96,	» 7.02,	7.01.
» III.	»	» 46.85,		» 6.90.	

Titration: (1 : 77.76 L)

I.	auf 0.0348 g	verbraucht	13.2 ccm	Aetzbaryt;	Theorie	= 13.1.
II.	» 0.0801 »	»	30.3 »	»	»	= 30.2.
III.	» 0.0325 »	»	12.1 »	»	»	= 12.2.

Somit war nachgewiesen, dass alle drei Fractionen zweibasische Säuren von gleicher Zusammensetzung vorstellten.

Die Säure Schmp. 212° ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Bei 17° lösten 100 g Wasser 2.2 g Säure. Sie ist sehr schwer löslich selbst in heissem Aether und Alkohol. Mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt giebt sie eine kirschrothe Färbung, — eine Reaction, welche bekanntlich auch der Weinsäure eigen ist. Im Gegensatz zu derselben ist aber das saure Kaliumsalz der als Dimethyldioxyadipinsäure aufzufassenden Säure Schmp. 212° in Wasser leicht löslich. Die Fraction III, Schmp. 191—192°, ist in Wasser bedeutend löslicher als Fraction I.

Nach dem bisherigen Stand unserer Untersuchung können wir nur die schwer lösliche, bei 212° schmelzende Säure als ein chemisches Individuum ansehen, während es nicht ausgeschlossen ist, dass die Fraction 191—192° noch ein Gemisch stereoisomerer Säuren vorstellt.

Die Bestimmung der Leitfähigkeitsconstante für die Säure Schmp. 212° ergab:

$$K = 0.0317.$$

Eine vorläufige Bestimmung der Leitfähigkeit der Fraction III, Schmp. 191—192°, ergab:

$$K = 0.0330.$$

Wie wir sehen, weichen die beiden Constanten nicht erheblich von einander ab und lassen daher auf die Zugehörigkeit beider Säuren zu ein und derselben Reihe schliessen.

Nach dem Gang der Synthese müssen die Säuren die folgende Structur besitzen:

$$CH_3 . \overset{OH}{\overset{|}{C}}\overset{COOH}{|} . CH_2 . CH_2 . \overset{OH}{\overset{|}{C}}\overset{COOH}{|} . CH_3,$$

somit die gewünschten Dimethyldioxyadipinsäuren vorstellen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

138. William Küster: Beiträge zur Kenntniss des Hämatins[1]).

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Die chemische Constitution der aus dem Oxyhämoglobin durch Zersetzung mittels Säuren hervorgehenden »Hämine« und des zu diesen in naher Beziehung stehenden Hämatins ist bisher so gut wie unbekannt geblieben, und selbst die empirische Zusammensetzung der ersteren ist noch nicht sichergestellt, weil je nach den befolgten Darstellungsmethoden scheinbar verschiedenartige Präparate erhalten wurden. Schliesslich ist auch die Bezeichnung eine verschiedene, bald wird z. B. der ganze Complex $C_{32}H_{31}Cl.N_4FeO_3$ »Hämin« genannt, und dieser Ausdrucksweise möchte ich mich im Folgenden anschliessen, bald wird ein um die Elemente der Salzsäure ärmeres Molekül als Hämin bezeichnet, und jener Complex erscheint als das salzsaure Salz eines Körpers, der in Wirklichkeit noch gar nicht erhalten worden ist. Vielmehr geht bekanntlich durch die Einwirkung verdünnter Lauge aus dem »Hämin« das Hämatin hervor, welches sich nicht wieder mit Säuren zu »Häminen« vereinigen kann, sondern mit Basen salzartige Verbindungen bildet. Man wird daher zu der Annahme geführt, dass die Einwirkung des Alkalis in einem Ersatze von z. B. Chlor durch Hydroxyl bestehe, dass sich also Hämin zu Hämatin verhalte wie ein Ester zu einem Alkohole und zwar zu einem tertiären, da die Abspaltung des Halogens äusserst leicht erfolgt, und dass ferner die sauren Eigenschaften des Hämatins durch eine Hydroxylgruppe bedingt werden, die nicht identisch ist mit der für Halogen eintretenden.

Das Chlor ist also im Hämin an den Kohlenstoff und nicht an den Stickstoff gebunden; dies hat zuerst Nencki betont, von dem auch die obige Formel auf Grund zahlreicher Analysen aufgestellt wurde, welche für ein Hämin gültig ist, das aus dem ursprünglichen amylalkoholhaltigen Präparate durch Erhitzen auf 135° erhalten werden kann. Diese Formel, deren Richtigkeit von verschiedenen Seiten bestritten wurde, durch ein neues Derivat zu stützen, war mir in einer ersten Arbeit gelungen, deren Resultate früher[2]) veröffentlicht wurden. Inzwischen habe ich auch einen Hämatinester der Essigsäure, mithin ein halogenfreies Derivat aus zweimal umkrystallisirtem Oxyhämoglobin vom Pferde darstellen können, welches dem Nenckischen Hämin wiederum analog zusammengesetzt scheint.

---

[1]) Auszug aus der Habilitationsschrift des Verfassers, Tübingen 1896. Verlag von Franz Pietzker.

[2]) Diese Berichte 27, 572.

Analyse: Ber. für $(C_{32}H_{31}N_4FeO_3 . OCOCH_3)_4CH_3COOH$.
Proc.: C 63.79, H 5.39, N 8.63, Fe 8.63.
Gef. » » 63.75, 63.55, » 5.39, 5.41, » 8.79, 8.95 (Carius).

Durch eine andere Methode der Reinigung, die darin besteht, mit ganz verdünnter Salzsäure noch anhängende eiweissartige Massen zu entfernen, bin ich indessen für das Hämin selbst zu einer um zwei Atome Wasserstoff reicheren Formel geführt worden.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{33}ClN_4FeO_3$.
Proc.: C 62.69, H 5.39, N 9.14, Fe 9.14, Cl 5.77.
Gef. » » 62.52, » 5.74, » 9.01, » 5.62.

Dieselbe Zusammensetzung, vom Amylalkohol abgesehen, zeigte auch ein Präparat, welches in neuerer Zeit[1]) erhalten wurde und, unter dem Mikroskop betrachtet, sich so rein erwies, dass eine Behandlung mit Salzsäure unterlassen werden konnte. Es wurde daher nur mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis aus dem Filtrate das Chlor verschwunden war, und dann im Vacuum unter Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet[2]). Der Amylalkohol entwich bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen auf 140°; der hierbei beobachtete Gewichtsverlust deutet auf die angenommene Constitution.

Analyse: Ber. für $(C_{32}H_{33}ClN_4FeO_3)_6C_5H_{12}O$.
Proc.: C 62.82, H 5.58, N 8.91, Fe 8.91, Cl 5.63, $C_5H_{12}O$ 2.34.
Gef. » » 62.64, » 5.66, » 9.35, » 9.02, 8.89, » 5.32 (Carius), » 2.73.

Dieses Präparat war dargestellt worden, um noch einmal den Stickstoffgehalt zu controlliren, der, wie Cloëtta angiebt[3]), bei dem nach Nencki's Methode dargestellten Hämin vielleicht durch eine Beimengung von Xanthin erhöht werde. Nun ist bei diesem letzten Präparate von mir eine derartige Verunreinigung völlig ausgeschlossen, und die Analyse bestätigt wiederum den Gehalt von 4 Atomen Stickstoff. Andererseits wird nach der etwas schwer zu befolgenden Methode Cloëtta's, sobald man die richtigen Bedingungen getroffen hat, ebenfalls ein sehr reines »Hämin« erhalten. Da nun die Analysen desselben auf 1 Mol. mit nur 3 Atomen Stickstoff stimmen, muss gefolgert werden, dass je nach den Darstellungsmethoden verschiedene »Hämine« erhalten werden. In dieser Annahme werde ich bestärkt, dadurch dass mir eine modificirte Darstellungsart des Hämins aus lufttrocknem Blutpulver mit gebrauchtem Amylalkohol, die mir etwa 1½mal bessere Ausbeuten verschaffte, scheinbar von vornherein ein um CH_2-Gruppen reicheres Hämin lieferte, während ein neuerdings

[1]) In oben erwähnter Schrift noch nicht aufgeführt.
[2]) Waschen mit warmem Wasser und das Trocknen eines noch feuchten Präparates bei höherer Temperatur hat stets eine Abspaltung von Chlor zur Folge.
[3]) Archiv für exp. Path. u. Pharmak. 36, 340.

erhaltenes Präparat vom Hämatinester der Bromwasserstoffsäure bei der Analyse Zahlen gab, welche auf ein um CH_2 ärmeres Molekül deuten, wofür namentlich der hohe Eisengehalt spricht.

Analyse: Ber. für $(C_{31}H_{31}BrN_4FeO_3)C_2H_5OH$.

Proc.: C 57.47, H 5.38, Br 11.61, Fe 8.13, N 8.13.
Gef. » » 57.36, » 5.71, » 11.37, » 8.12.

Ich betrachte daher die Untersuchung betreffs der Darstellung und empirischen Zusammensetzung der »Hämine« noch nicht als abgeschlossen. Ebenso bedarf der Process noch der weiteren Aufklärung, welcher sich beim Uebergang der »Hämine« in das Hämatin abspielt. Unter jeder Bedingung scheint er doch nicht so glatt zu verlaufen, wie Nencki und Sieber annehmen. Meine zahlreichen Analysen ergaben für den Kohlenstoff stets, manchmal auch für den Wasserstoff, zu niedrige Werthe in Bezug auf die von Nencki aufgestellte Formel $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$, sodass ich eine namentlich in alkalischer Lösung eintretende Oxydation des Hämatins durch den Sauerstoff der Luft nicht für ausgeschlossen halte. Diese Meinung führte mich auch dazu, Oxydationsversuche des Hämatins wieder aufzunehmen, obgleich Hoppe-Seyler sowohl als Nencki keine Resultate erhalten hatten, aus denen sich für die Constitution des Hämatins Bemerkenswerthes ableiten liess.

Ich verwendete ein auf viele Körper schwächer wirkendes Oxydationsmittel, die Chromsäure, in der Weise, dass ich eine wässrige Lösung des dichromsauren Natriums bei Wasserbadtemperatur[1]) auf das in Eisessig gelöste Hämatin einwirken liess. Durch dieses Verfahren erhielt ich ein ätherlösliches Säuregemisch, aus dem bisher zwei chemische Individuen isolirt werden konnten, die ich zweibasische Hämatinsäure und Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure genannt habe. Estere besitzt den Schmelzpunkt 112—113° und ist nach der Formel $C_8H_{10}O_5$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.
Gef. » » 51.68, » 5.29.

Diese Säure ist zweibasisch, denn sie giebt ein Silbersalz, $C_8H_8Ag_2O_5$, wofür sich berechnet:

Procente: Ag 53.84.
Gef. » » 53.76.

Auch entspricht die Formel dem Molekulargewicht.

Ber. für $C_8H_{10}O_5$: 186.
Gefunden: 194, 200.

Die dreibasische Hämatinsäure entsteht aus der ersteren jedenfalls durch weitere Oxydation; sie hat die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_6$

[1]) Auch bei Zimmertemperatur wirkt die Chromsäure ein; die hierbei entstehenden Producte bin ich im Begriffe zu untersuchen.

und bildet leicht eine Anhydridsäure $C_8H_8O_5$, welche den Schmelzpunkt 94.5° zeigt und mit grossem Krystallisationsvermögen begabt ist, scheinbar aber immer noch etwas Wasser einschliesst.

Analyse: Ber. für	$C_8H_{10}O_6$	$C_8H_8O_5 + \frac{1}{8}H_2O$	$C_8H_8O_5$
Procente:	C 47.52,	51.54,	52.17.
	H 4.95,	4.43,	4.35.
Gef.	»	C 51.24, 51.35, H 4.44, 4.50.	

Auch hier entspricht die angenommene Formel dem Molekulargewichte, denn es berechnet sich für $C_8H_8O_5$

Molekulargewicht: 184.

Gefunden: 199, 192, 202.

Die Salze leiten sich von der dreibasischen Säure ab.

Die Arbeiten über diese Säuren, welche vielleicht im Zusammenhange mit tetrahydrirten Benzolderivaten oder dem Ringsystem stehen, welches Tiemann im Pinen annimmt, werden nach Herbeischaffung neuen Materials fortgesetzt werden.

Neben den Säuren wurde als weiteres Oxydationsproduct ein eisenhaltiger Körper erhalten, der in kohlensaurem Natron löslich ist. In dieser Lösung ist das Eisen durch die gewöhnlichen Mittel der Analyse nicht nachweisbar. Mit der Untersuchung dieses Körpers, der vielleicht in Beziehung zum Pyrrol steht, bin ich ebenfalls beschäftigt.

Tübingen, den 12. März 1896. Physiol.-chem. Institut.

139. C. Graebe und F. Ullmann: Ueber eine neue Darstellungsweise des *o*-Oxybenzophenons.

(Eingegangen am 23. März.)

Wir haben früher mitgetheilt[1]), dass die aus *o*-Aminobenzophenon erhaltene Diazoverbindung beim Kochen mit Wasser neben dem Hauptproduct, dem Fluorenon, nur wenig *o*-Oxybenzophenon liefert. Deshalb haben wir im Anschluss an ältere, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche die Darstellung des letzteren aus Methylsalicylsäure studirt und sind so zu einer befriedigenden Gewinnungsweise desselben gelangt. Lässt man das Chlorid[2]) dieser Säure, $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{COCl}$, auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium einwirken, so erhält

[1]) Diese Berichte 27, 3483.

[2]) Dieses Chlorid ist kürzlich von Pinnow u. Müller, diese Berichte 28, 158 beschrieben worden.

man direct *o*-Oxybenzophenon. Das Methyl wird demnach durch die freiwerdende Salzsäure oder durch das Chloraluminium vollkommen abgespalten. Das bei dieser Reaction erhaltene Product wurde zum Entfernen von etwas beigemengter Säure mit Natriumcarbonatlösung behandelt. Der Rückstand war dann vollständig in Natron löslich; es war also der wohl zuerst entstandene Methyläther des Oxybenzophenons vollkommen entmethylirt. Dem aus der alkalischen Lösung ausgefällten *o*-Oxybenzophenon, welches sich flüssig ausschied, war noch in geringer Menge ein höher schmelzendes Product beigemengt, das in Ligroïn schwer löslich ist, während das Oxybenzophenon sich darin leicht löst. Aus Alkohol erhielten wir letzteres in Krystallen, welche bei 37° schmolzen und welche in Betreff der Eigenschaften mit dem von Heibner[1]) aus Benzotrichlorid und Phenol, sowie von uns aus *o*-Aminobenzophenon erhaltenen *o*-Oxybenzophenon übereinstimmt. Heibner hatte den Schmelzpunkt bei 41° und wir bei 39 bis 40° gefunden. Da wir damit beschäftigt sind, unsere Methode genau auszuarbeiten, so werden wir den Schmelzpunkt noch schärfer feststellen.

Ueber die Natur des in Ligroïn schwerlöslichen und bei 127° schmelzenden Nebenproducts können wir noch nichts Bestimmtes angeben, die Analysen entsprechen am besten einem Dioxybenzophenon. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und lässt sich gut aus Alkohol krystallisiren.

Genau so wie wir aus dem Amidobenzophenon durch Erhitzen mit Bleioxyd Acridon erhalten hatten, konnten wir beim Erwärmen des *o*-Oxybenzophenons mit Bleioxyd die Bildung von Xanthon nachweisen.

Zur Gewinnung der zu unseren Versuchen nothwendigen Methylsalicylsäure haben wir die von dem Einen von uns aufgefundene Methode vereinfacht. Anstatt die Natriumverbindung des salicylsauren Methyls mit Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren zu erwärmen, haben wir dieselbe mit methylschwefelsaurem Natron in einer Retorte erhitzt. Es destillirt der Methylester der Methylsalicylsäure, den man von etwas beigemengtem salicylsaurem Methyl durch kalte Natronlauge trennt und dann verseift.

[1]) Diese Berichte **24**, 3685.

140. C. Graebe: Ueber Synthese des Chrysoketons (Naphtofluorenon) und Constitution des Chrysens.

(Eingegangen am 23. März.)

Die glatte Bildung von Fluorenon aus *o*-Aminobenzophenon, die von Staedel sowie von Ullmann und mir aufgefunden wurde, veranlasste mich, die Frage nach der Constitution des Chrysens wieder aufzunehmen. Auf Grund der pyrogenen Synthese des Chrysofluorens aus β-Benzylnaphtalin erschien es wahrscheinlich, dass dieser Kohlenwasserstoff und also auch das Chrysen selbst ein 2,3-Derivat des Naphtalins sei[1]). Doch hatte ich schon damals darauf hingewiesen, dass dieses Resultat noch weiterer Bestätigung bedürfe. Die Ausbeute war eine so geringe, dass das Auftreten von Chrysofluoren beim Durchleiten von β-Benzylnaphtalin durch eine ziemlich stark glühende Röhre auch auf einem Zerfallen in Toluol und Naphtalin und darauf folgender Condensation dieser beiden Spaltungsproducte beruhen kann.

Die Darstellung des Chrysofluorenons aus einem Aminonaphtylphenylketon von bekannter Constitution bot mehr Aussicht, zu einem entscheidenden Resultat zu gelangen. In Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. Schestakow, habe ich es nun unternommen, die Synthese des Chrysoketons, von der aus Phtalsäure und Naphtalin entstehenden Naphtoylbenzoësäure ausgehend, und zwar entsprechend folgender Formel durchzuführen:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\,.\,C_{10}H_7\\CO_2H\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\,.\,C_{10}H_7\\CO\,.\,NH_2\end{matrix}$$

$$\rightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\,.\,C_{10}H_7\\NH_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\\diagup\!\diagdown\\C_{10}H_6\end{matrix}.$$

Wir sind nun so in der That zu einem Ringketon gelangt, welches mit dem Chrysoketon von Bamberger und Kranzfeld identisch ist. Es kam nun vor Allem darauf an, zu entscheiden, ob die obige Naphtoylbenzoësäure ein α- oder β-Derivat ist. Schon vor längerer Zeit hat in meinem Laboratorium J. Montfort sich mit dieser Frage beschäftigt. Beim Schmelzen der Naphtoylbenzoësäure hat er ein Gemenge von Benzoësäure und α-Naphtoësäure, aber keine β-Naphtoësäure erhalten. Um auch dieses Ergebniss noch sicherer festzustellen, haben wir entsprechend den Angaben von Thorp[2]) über Umwandlung der *o*-Benzoylbenzoësäure in Phtalanil, die Naphtoylbenzoësäure mit Hydroxylamin behandelt. Das erhaltene und längere Zeit bei

---

[1]) Diese Berichte 27, 952.

[2]) Diese Berichte 26, 1261.

gewöhnlicher Temperatur oder rasch bei 100° getrocknete Oxim entspricht der Formel:

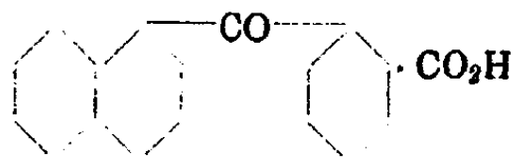
$$C . C_{10} H_7$$

$$C_6 H_4 . CO_2 . N$$

Es bildet farblose Nadeln, welche bei 175—176° schmelzen, sich nicht in Carbonaten, aber in Aetznatron lösen. Aus diesen Lösungen fällt Salzsäure ein Product, welches anfangs in Carbonaten löslich ist, diese Eigenschaft aber beim Trocknen verliert. Erhitzt man dieses Oxim bis zur Sublimation, so geht es in das von Vanni entdeckte und genauer von Piutti beschriebene α-Naphtylphtalimid,

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N . C_{10} H_7 ,$$

vom Schmp. 181° über, welches sich dadurch vom Oxim unterscheidet, dass es beim Lösen in Alkalien Naphtylphtalaminsäure liefert. Erhitzt man das Oxim mit Salzsäure auf 130°, so wird es in Phtalsäure und α-Naphtylamin zerlegt. Eine Beimengung von β-Naphtylamin konnten wir nicht auffinden. Darnach glaube ich bestimmt annehmen zu dürfen, dass die aus Naphtalin und Phtalsäure entstehende Säure ein α-Derivat ist, d. h. 1-Naphtylphenylketon-2'-carbonsäure [1]):



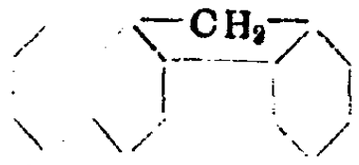
Das aus dem Amid dieser Säure erhaltene Amin, $C_{10} H_7 . CO . C_6 H_4 . NH_2$, ist also 2'-Aminonaphtylphenylketon. Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln, welche bei 140.5° schmelzen. Zum Azotiren wurde es in Alkohol gelöst, mit Salzsäure und einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich eine rothe ölige Substanz aus, welche beim Erkalten fest wird. Dieselbe ist zum grössten Theil in Natronlauge unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt, lieferte dieser Antheil lange rothe Nadeln, welche bei 130° schmelzen und in allen Eigenschaften mit dem Chrysoketon von Bamberger und Kranzfeld übereinstimmen. Um die Identität genau festzustellen, haben wir sowohl unser synthetisches Keton wie das Chrysoketon aus Chrysen in Oxime verwandelt. In beiden Fällen wurden gelbe Krystalle erhalten, welche bei 190° schmelzen und deren Zusammensetzung

---

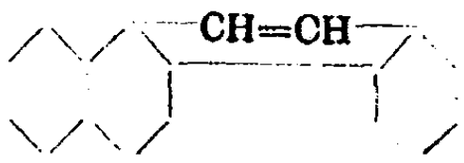
[1]) Hierdurch wird auch bestimmt bewiesen, dass das Naphtanthrachinon von Elbs, wie dieser Chemiker schon als wahrscheinlich annahm, ein 1,2-Derivat ist.

der Formel $\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_6H_4\end{matrix}>C:N.OH$ entspricht. Ferner wurde noch das synthetische Keton durch Jodwasserstoff und Phosphor reducirt; es entstand das bei 186° schmelzende Chrysofluoren.

Aus diesen Versuchen, welche ich für beweisender wie die pyrogenen Reactionen halte, geht also hervor, dass das Chrysofluoren, welches wohl richtiger als Naphtofluoren zu bezeichnen wäre, sowie das Chrysen 1,2-Derivate des Naphtalins sind. Bamberger hatte schon diese Ansicht als die wahrscheinlichere hingestellt.



Naphtofluoren (Chrysofluoren)



Chrysen.

Die näheren Details der Versuche sowie die Analysen sollen Gegenstand einer ausführlichen Abhandlung von Schestakow und mir bilden.

Die zuerst von O. Fischer und H. Schmidt beim Aminodiphenylmethan, dann von Ullmann und mir sowie von Staedel beim Aminobenzophenon beobachtete Synthese von Biphenylderivaten aus *o*-Aminoverbindungen, welche zwei vorher nicht direct gebundene aromatische Kerne enthalten, ist ganz kürzlich auch durch die analoge Synthese der Phenanthrencarbonsäure aus Phenylaminozimmtsäure von R. Pschorr[1]) bereichert worden. Wie in einer in Kürze in Liebig's Annalen erscheinenden Mittheilung von Ullmann und mir angegeben ist, lässt sich auch, doch nicht so direct, das Carbazol aus *o*-Aminodiphenylamin erhalten. Es sind daher auf diesem Wege Fluoren, Fluorenon, Carbazol, Phenanthrencarbonsäure und Chrysoketon durch Biphenylbildung im Molekül synthetisch erhalten worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte 29, 496.

141. Hans Rupe: Ueber unsymmetrische (α)-Phenylhydrazinverbindungen.

[3. Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Unsymm. Phenylhydrazidoameisensäureester.

Der unsymm. Phenylhydrazidoameisensäureester konnte aus dem Phenylcarbaminsäureester vermittelst der Nitrosoverbindung nicht gewonnen werden, es wurde deshalb nach der von Widman eingeführten Methode Acetylphenylhydrazin mit Chlorkohlensäureester behandelt und die entstandene Acetylverbindung verseift. Der Ester bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel, unter gewöhnlichem Druck kann er nicht ohne Zersetzung destillirt werden; das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich, die Benzaldehydverbindung zeigt den Schmp. 96—97°. Mit Cyansäure entsteht der Phenylsemicarbazidcarbonsäureester, $C_6H_5N(COOC_2H_5).NH.CO.NH_2$, Schmp. 165—166°, der mit Chlorzink zu dem schon von Pinner[1]) sowie auch von Skinner und Ruhemann[2]) dargestellten Phenylurazol condensirt werden kann: $C_6H_5.N<\begin{matrix}NH.CO\\CO.NH\end{matrix}$. Rhodankalium giebt mit dem salzsauren Ester den Thioharnstoff vom Schmp. 221°.

Der Phenylhydrazidoameisensäureester reagirt mit Phosgen unter Bildung des Diphenylcarbaziddicarbonsäureesters,

$$C_6H_5N(COOC_2H_5).NH.CO.NH.N(COOC_2H_5).C_6H_5,$$

vom Schmp. 159°, beim Erwärmen mit Alkalien geht derselbe in ein Tetrazinderivat über:

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}N.COH\\CO.NC_6H_5\end{matrix}>NH,$$

welches in Alkalien löslich ist und den Schmp. 263—264° zeigt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

[1]) Diese Berichte 20, 2358. [2]) l. c. 3372.

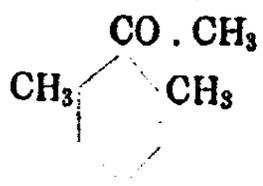
142. Victor Meyer: Neue Untersuchungen über die Gesetze der Oxim-, Hydrazon- und Esterbildung.

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

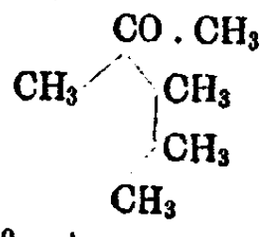
Nach den in der Literatur vorliegenden älteren Angaben von Claus[1]) sowie seiner neuen Publication über Durolcarbonsäuren[2]) muss es den Anschein gewinnen, als ob die in der Ueberschrift genannten Gesetzmässigkeiten in der Reihe der Durole nicht gültig seien. Ich habe die bezüglichen Angaben von Claus controllirt. Hierbei konnte keine einzige derselben bestätigt werden. Das Ergebniss findet man in den Abschnitten I, II und III dieser Abhandlung. Die Abschnitte IV und V behandeln andere, auf die Chemie der Esterbildung bezügliche Fragen.

I. Aceto-iso-durol.

Es ist bisher noch nie beobachtet, dass Ketone der Formel



Oxime liefern. Nach Claus[3]) soll indessen Aceto-iso-durol:



ein Oxim vom Schmp. 148° geben.

Schon neulich hat Hr. Baum[4]) im hiesigen Laboratorium diese Angabe controllirt, konnte indessen, in alkalischer Lösung arbeitend, ein Oxim nicht erhalten. Stets wurde das Keton unverändert wiedergewonnen.

Ich habe die Versuche gemeinschaftlich mit Hrn. Sohn wiederholt, erhielt aber unter keinen Umständen — weder in saurer noch alkalischer Lösung — etwas anderes als unverändertes Keton.

Claus beschreibt auch (loc. cit.) das Hydrazon des Aceto-Isodurols. Auch diese Angabe konnten wir nicht bestätigen. Das Keton blieb bei der Behandlung mit Phenylhydrazin unter den verschiedensten Versuchsbedingungen unverändert.

In diesen Fällen sind die Angaben von Claus wohl dadurch zu erklären, dass das Isodurol flüssig ist und dass bei seiner Darstellung nach Claus Isomere demselben beigemengt sein können. Wir be-

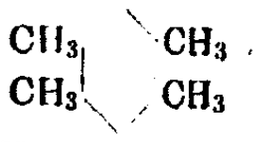
[1]) Diese Berichte 20, 3098.
[2]) Journ. prakt. Chem., N. F., 52, 529.
[3]) Claus und Föcking, diese Berichte 20, 3098.
[4]) Baum, diese Berichte 28, 3208.

nutzten indessen ein aus Brommesitylen und Jodmethyl bereitetes Isodurol, bei welchem eine solche Verunreinigung nicht wohl anzunehmen ist.

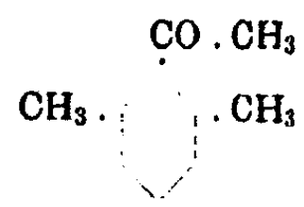
Ganz unverständlich aber ist mir die Angabe von Claus[1]) über ein angebliches

II. Hydrazon des Aceto-Durols.

Das Durol



ist ein gut krystallisirender Körper, welcher nicht wohl mit Isomeren verunreinigt sein kann. Sein Acetylderivat kann nur eine Formel haben. Nun ist noch nie der Fall beobachtet worden, dass ein Keton der Formel



ein Hydrazon giebt. Claus beschreibt indessen, gelegentlich der Besprechung des Ketons, auch das Hydrazon desselben genau. Ueber die Darstellungsweise desselben theilt er nichts mit. Die Angabe ist um so auffallender, als sie unmittelbar neben der richtigen steht, dass das Keton kein Oxim liefere.

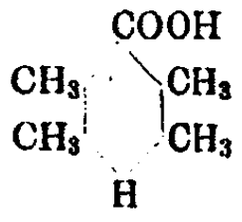
Ich habe gemeinsam mit Hrn. Sohn die Angabe controllirt, aber unter keinen Umständen ein Hydrazon erhalten können.

Da Claus, wie schon erwähnt, über die Art, in welcher er das Hydrazon erhalten haben will, nichts angiebt, so muss ich mich darauf beschränken, zu sagen, dass nach den mir bekannten Methoden ein solches Hydrazon nicht erhalten wird.

Ich bemerke noch, dass der Schmelzpunkt des reinen Acetodurols bei 73° C. liegt, während Claus denselben zu 63° C. angiebt.

III. Das Estergesetz in der Durolreihe.

Nach dem Estergesetz müssen von den 3 möglichen Durolcarbonsäuren, $C_6(CH_3)_4 . H . COOH$, 2 schwierig, eine leicht esterificirbar sein. Nach Claus[2]) sollen sie sich dagegen alle drei ungefähr gleich verhalten. Bei diesem und einem früheren Anlasse beschreibt er die symm. Durolcarbonsäure,



[1]) Claus und Föcking, diese Berichte 20, 3101.

[2]) Journ. prakt. Chem., N. F., 52, 529.

und schildert ihr Verhalten sowie ihre Eigenschaften. In Wirklichkeit hat er dieselbe aber niemals in Händen gehabt.

Claus untersuchte 3 Durolcarbonsäuren, von denen 2 ölig (!) sein sollen, während die dritte, die Carbonsäure des symmetrischen (festen) Durols, nach seiner früheren Angabe[1]) bei 109°, nach seiner späteren Correctur[2]) bei 127° schmelzen soll. Diese Angaben müssen sehr auffallen. Bekanntlich sind symm. Durol und seine Derivate durch Krystallisationsfähigkeit und hohe Schmelzpunkte ausgezeichnet. Sollte nun die Carbonsäure des Durols, anstatt viel höher zu schmelzen als Benzoësäure, niedriger (109°), oder — nach der neueren Angabe — nur 6° höher schmelzen als diese? — Ist das schon an und für sich unwahrscheinlich, so wird es völlig widerlegt durch die von Claus garnicht citirte Arbeit von O. Jacobsen[3]), welcher die Durolcarbonsäure schon vor 7 Jahren aus Durol mittels Chlorkohlenoxyd und Chloraluminium dargestellt hat und deren Schmelzpunkt bei 179° C. fand. Dieser ist auch der durchaus wahrscheinliche, denn die Pentamethylbenzoësäure, ihre nächst höhere Homologe, zeigt nach Jacobsen (loc. cit. S. 1221) den Schmelzpunkt 210.5°. Dass letztere Säure — welche Jacobsen in ganz analoger Weise aus Pentamethylbenzol und Phosgen bereitete — wirklich Pentamethylbenzoësäure ist, hat auf meine Veranlassung Hr. H. Erb direct bestätigt, indem er aus ihr — in Uebereinstimmung mit Jacobsen — durch Destillation mit Kalk wieder Pentamethylbenzol rückbildete.

Ich habe, gemeinsam mit Hrn. Erb, die Durolcarbonsäure aus festem Durol und Chlorkohlenoxyd bereitet, worüber Hr. Erb seiner Zeit genauer berichten wird. Dieselbe stimmt mit der Beschreibung Jacobsen's überein. Schon in ganz rohem Zustande zeigte sie einen um 160° liegenden Schmelzpunkt. Eine niedrig schmelzende Säure, wie Claus sie erhielt, trat nicht auf. Die Säure, welche wir aus sehr viel siedendem Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 178° (Jacobsen 179°) erhielten, zeigt mit der niedrig schmelzenden, von Claus beschriebenen Säure keine Aehnlichkeit. Durch die Analyse wurde festgestellt, dass die Säure wirklich Durolmonocarbonsäure ist. — Noch bemerke ich, dass die Säure nach häufigem Umkrystallisiren zwar stets bei 178° schmolz, aber — im Gegensatz zur Mesitylencarbonsäure, welche ganz plötzlich und scharf schmilzt — vor dem Schmelzen erweicht. Ich halte es daher für möglich, dass die Durolcarbonsäure im absolut reinen Zustande noch etwas höher schmelze, als wir beobachtet haben.

---

[1]) Claus und Föcking, diese Berichte 20, 3103.
[2]) Journ. prakt. Chem., N. F., 52, 529.
[3]) Diese Berichte 22, 1223.

Das bei der Phosgensynthese nebenbei entstehende interessante »Duron« (Octomethylbenzophenon) wird Hr. Erb ebenfalls genauer beschreiben.

Die wirkliche Durolcarbonsäure verhält sich selbstverständlich ganz dem Estergesetz entsprechend. Bei der Esterification nach Emil Fischer[1]) gab sie nicht ganz 1 pCt. alkaliunlöslichen Rückstand unter genau den gleichen Bedingungen, welche bei der Benzoësäure und ihren nicht *o*-*o*-substituirten Homologen 97 pCt. Ester liefern. Auch bei der Esterification in der Hitze verhält sich die Säure wie erwartet, nämlich vollkommen analog der Mesitylencarbonsäure. Bei 3—4stündigem Durchströmen ihrer unter Rückfluss siedenden holzgeistigen Lösung mit Salzsäuregas gab sie 60 pCt. Ester (Mesitylencarbonsäure gab so[2]) 64.5 pCt.). Es unterliegt keinem Zweifel, dass sie sich auch beim Esterificiren während mehrerer Wochen in der Kälte ganz wie Mesitylencarbonsäure verhalten wird[3]).

Was Claus in Händen hatte, als er mit seiner bei 127° schmelzenden, vermeintlichen Durolcarbonsäure arbeitete, vermag ich natürlich nicht bestimmt zu sagen. Die Vermuthung liegt nahe, dass es die Mandelsäure oder die Glyoxylsäure des Durols gewesen sei, welche letztere nach einer älteren Angabe von Claus und Föcking[4]) bei 124° schmelzen soll und welche nach dem Estergesetze mit der grössten Leichtigkeit esterificirbar sein muss. Claus bereitete seine Durolcarbonsäure nämlich durch Oxydation des Acetyldurols, eine Reaction, welche in der Reihe der höher methylirten Benzole mit Vorliebe Glyoxylsäuren, zuweilen auch Mandelsäuren erzeugt.

In seiner neuesten Publication[5]) geht Claus auf die Darstellung und Eigenschaften der Durolcarbonsäure nicht näher ein, sondern verweist auf die Dissertation seines Schülers Grave (Freiburg 1889), in welcher Näheres darüber zu finden ist. Dieser Umstand nöthigt mich, auf diese Arbeit hinzuweisen und hervorzuheben, dass in derselben nicht weniger als 7 Salze und 5 weitere Derivate der vermeintlichen Durolcarbonsäure beschrieben und sämmtlich durch stimmende Analysen belegt sind! — Eine nicht minder genau stimmende Analyse ihrer

[1]) Diese Berichte 28, 2774. [2]) Diese Berichte 28, 1259.

[3]) Auch die Pentamethylbenzoësäure verhält sich, wie Hr. stud. Erb gezeigt hat, ganz dem Estergesetze entsprechend. Bei der Esterificirung nach E. Fischer (diese Berichte 28, 2774) gab sie nur 0.2 pCt. eines alkaliunlöslichen Rückstandes; wurde sie aber bei der Kochhitze in holzgeistiger Lösung $3^1/_2$ Stunden im Salzsäurestrome esterificirt, so gab sie 70 pCt. Ester. Sie verhält sich also ganz wie Mesitylencarbonsäure, welche so 64.5 pCt. Ester gab (diese Berichte 28, 1259).

[4]) Diese Berichte 20, 3102. [5]) Journ. prakt. Chem., N. F., 52, 529.

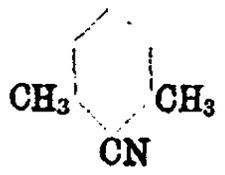
vermeintlichen Durolcarbonsäure theilen übrigens auch Claus und Föcking in der citirten Arbeit[1]) mit.

Auf meinen Wunsch hat Hr. C. Sohn die Darstellung der Claus-schen »Durolcarbonsäure« genau nach der Grave'schen Vorschrift mehrmals wiederholt. Als Hauptproduct entstand jedesmal eine Säure, welche sich zunächst ölig abschied, mit Phenylhydrazin ein Hydrazon gab und daher wohl rohe Durylglyoxylsäure war. In kleiner Menge entstand daneben eine Säure, die nach dem Umkrystallisiren bei 129—130° C. schmolz und bei der Verbrennung die Zahlen der Tetramethyl-Mandelsäure gab (vergl. die nachfolgende Abhandlung: »über eine eigenthümliche Bildungsweise der trimethylirten Mandelsäure«). — Ob Claus diese Producte ebenfalls in Händen hatte, lasse ich dahingestellt. Jedenfalls erhält man nach seinem Verfahren keine Durolcarbonsäure.

Noch sei erwähnt, dass die Darstellung grösserer Mengen von Durolcarbonsäure mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Bekanntlich gelingt die Oxydation der acetylirten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren um so schwieriger, je mehr Methylgruppen dieselben enthalten. Auch andere, zur Synthese aromatischer Säuren dienende Methoden versagen in der Durolreihe. Reactionen, welche die Säure liefern, sind die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd sowie von Harnstoffchlorid $\left(CO{<}^{Cl}_{NH_2}\right)$ auf Durol. Am besten arbeitet man nach Gattermann, indem man Durol mit Harnstoffchlorid in das Amid $C_6H(CH_3)_4CO.NH_2$ überführt und dies nach Bouveault mit salpetriger Säure verseift[2]). —

[1]) Diese Berichte **20**, 3103.

[2]) Nach den Untersuchungen von Küster und Stallberg sollen Cyanmesitylen und analoge Nitrile der Formel



nicht verseifbar sein. In Wirklichkeit sind sie nur schwer, nicht aber unverseifbar. Ich habe mit Hrn. Erb constatirt, dass das Cyanmesitylen durch 72 stündiges Kochen mit alkoholischem Kali unter Rückfluss mit guter Ausbeute in das Amid der Mesitylencarbonsäure (Nadeln vom Schmp. 188° C.) verwandelt wird. Das Amid lässt sich nach Bouveault mit salpetriger Säure zur Säure verseifen. — Hiernach ist der Satz von Küster und Stallberg (Ann. de Chem. 278, 208): »Auch bei längerem Kochen mit Kalilauge verschiedener Concentration konnte weder in wässriger noch alkoholischer Lösung eine Säure gewonnen werden, vielmehr wurde stets das Nitril ganz unverändert zurückerhalten« — zu berichtigen. Man vergl. auch Hantzsch und Lucas, diese Berichte 28, 748.

Ebenso räthselhaft wie seine Mittheilungen über die Durolcarbonsäure sind die Angaben von Claus über die

Carbonsäure des Isodurols,

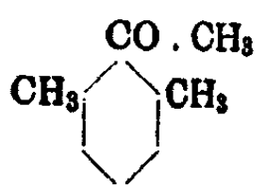
welche er als ein Oel beschreibt und von welcher er hervorhebt, dass sie, auch aus ihren Derivaten wieder abgeschieden, immer wieder als Oel erscheine [1]). Auch diese Säure hat Claus niemals in Händen gehabt. Verwandelt man reines Isodurol nach der Gattermann'schen Methode in seine Carbonsäure, so erhält man — Hr. Prof. Gattermann hat diesen Versuch auf meinen Wunsch angestellt — eine prächtig krystallisirende Säure, welche schon im rohen Zustande oberhalb 150° schmilzt und niemals, auch nicht im unreinen Zustande, ölig erhalten wird. Selbstverständlich gab auch diese Säure — welche Hr. Gattermann näher beschreiben wird — bei der Esterification nach Emil Fischer nur Spuren eines in Alkali unlöslichen Rückstandes. Wahrscheinlich hat Claus statt der Carbonsäure die Glyoxylsäure des Isodurols in Händen gehabt und es ist daher ganz selbstverständlich, dass seine Säure sich leicht esterificiren liess.

Die Carbonsäure des 1,2,3,4-Durols (Prehnitols) habe ich bisher nicht untersucht, da dieser Kohlenwasserstoff schwer zugänglich ist. Allein bei der vollkommenen Sicherheit, welche die auf Anwendung des Estergesetzes beruhende Trennungsmethode isomerer substituirter Benzoësäuren bietet, lässt sich voraus sagen, dass diese Säure leicht folgendermassen zu erhalten sein wird:

Das Gemisch der drei Durole, vom symmetrischen durch Ausfrieren möglichst befreit, wird nach Gattermann in die Carbonsäuren verwandelt und diese, nach Emil Fischer, mit 3procentiger holzgeistiger Salzsäure durch mehrstündiges Kochen esterificirt. Hierbei wird nur die Carbonsäure des 1,2,3,4-Durols (Prehnitols) einen Ester geben, während die beiden isomeren Säuren intact bleiben. — Dieser Versuch wird soeben im hiesigen Laboratorium angestellt.

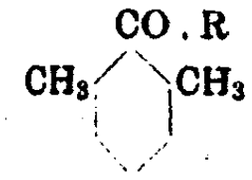
IV. Hindernder Einfluss verschiedenartiger Radicale auf die Hydrazonbildung.

Oben wurde hervorgehoben, dass, soweit bekannt, die Ketone der Formel

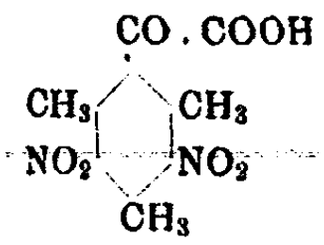


[1]) Journ. prakt. Chem. l. c.

keine Hydrazone geben. — Dem ist indessen hinzuzufügen, dass keineswegs allen Ketonen der Structur



die Fähigkeit abgeht, Hydrazone zu bilden. Ausnahmslos ist es bisher beobachtet worden in den Fällen, in welchen R ein Alkoholradical ist, dagegen haben schon vor Jahren Dittrich und V. Meyer[1]) gezeigt, dass die Dinitromesitylglyoxylsäure



leicht ein gut charakterisirtes Hydrazon giebt. Auch die nitrofreie Mesitylglyoxylsäure selbst giebt — wie ich gemeinsam mit Hrn. Baum und Hrn. Sohn ermittelte — mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, allerdings weniger leicht, wie andere Ketonsäuren, ein krystallisirendes Hydrazon vom Schmp. 167° C. Es muss daher für jedes mit dem Carbonyl verbundene Radical die Frage besonders entschieden werden. Während CH_3 und C_6H_5 die Hydrazonbildung verhindern, ist die Carboxylgruppe hierzu nicht befähigt.

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der verschiedenen indifferenten Radicale unter einander. Ich stelle diesen Vergleich in Bezug auf die Oximbildung an, da für die Bildung der Hydrazone das erforderliche Material z. Z. nicht ausreicht. Im Folgenden bezeichne ich, wie schon früher mehrfach, das einwerthige Radical Mesityl $C_6H_2(CH_3)_3$, der Kürze halber durch »Ms«. Es zeigt:

Ms — CO — H ganz leicht die Oximbildung.

Dagegen zeigen

Ms — CO — CH_3
» — » — C_2H_5
» — » — C_3H_7 (*n* und *i*)
» — » — C_6H_5

} keine Oximbildung.

Man sieht wiederum, dass der Wasserstoff, als das kleinste aller bekannten Radicale, auch hier eine besondere Stellung einnimmt und weniger hemmend wirkt, als die Alkyle. Da, soweit untersucht, alle Alkyle und das Phenyl die Hydrazonbildung verhindern, die negative Carboxylgruppe aber nicht, so habe ich Hrn. Kullgren veranlasst,

[1]) Ann. de Chem. 264, 144.

eine Anzahl andrer Radicale zu prüfen. Seine Versuche ergaben, dass auch die Ketone bezw. Ketonsäuren

$$Ms - CO - CH_2 . Cl$$
$$» - » - CH . Cl_2$$
$$» - » - CCl_3$$
$$» - » - CO - CH_2 - CH_2 - COOH$$

keine Oxime und Hydrazone geben.

Oxime von Estern der Mesitylglyoxylsäure.

In der Abhandlung von Fritz Baum: »Ueber den hindernden Einfluss orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung der Oxime [1])« ist mitgetheilt, dass zwar die Mesitylglyoxylsäure selbst mit Hydroxylamin statt des Oxims, unter Verlust von Kohlensäure und Wasser, Cyanmesitylen erzeugt, dass aber der Methylester einen Körper von der Zusammensetzung eines Oxims giebt. Es wurde zugleich hervorgehoben, dass es bei diesen eigenartigen Ergebnissen einer genaueren Untersuchung bedürfe, ob hier wirklich ein Oxim oder ein amidartiges Derivat der Säure vorläge. Dies konnte bei dem Methylester durch die Analyse nicht scharf entschieden werden, da zwischen dem Stickstoffgehalte des Oxims und des Hydroxylamids ein nur geringer Unterschied besteht, und der Körper, welcher ein nicht flüchtiges Oel darstellt, nicht gereinigt werden konnte. Ich habe deswegen Hrn. Sohn veranlasst, den gleichen Versuch mit dem Amylester anzustellen, da hier, d. h. bei den Verbindungen

$$Ms - CO - CO - NH . OH \quad \text{und}$$
$$Ms - C(N . OH) - COOC_5H_{11},$$

ein sehr viel grösserer Unterschied im Stickstoffgehalte vorhanden ist, welcher durch die Analyse ohne Weiteres erkannt werden kann. — Der Amylester wurde mit Hydroxylamin behandelt und so in ein stickstoffhaltiges, ebenfalls nicht flüchtiges Oel verwandelt, dessen Analyse 5.04 pCt. Stickstoff ergab. Die Verbindung

$$Ms - C(NOH) - COOC_5N_{11}$$

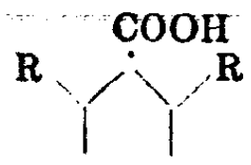
enthält 5.07 pCt. Dass wirklich eine Amylverbindung vorliegt, wurde durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr bewiesen, wobei flüchtige Oeltropfen (Bromamyl) abgeschieden wurden.

Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass die Ester der Mesitylglyoxylsäure Oxime geben, gerade wie die freien Säuren Hydrazone. Um so charakteristischer ist das Verhalten der freien Säure gegen Hydroxylamin, welche, wie oben erwähnt, Cyanmesitylen giebt.

[1]) Diese Berichte 28, 3209.

V. Esterificationsversuche mit symmetrischer Trinitrobenzoësäure.

Ich theile heute den Abschluss des mit grösseren Mengen und langer Versuchsdauer unternommenen Experiments mit, über dessen Beginn ich vor Kurzem gelegentlich berichtet habe[1]). Ich hatte damals gezeigt, dass die Mesitylencarbonsäure, welche bei 0° in 12 Stunden mit Alkohol und Salzsäure keine nennenswerthen Mengen Ester bildete, welche aber durch gasförmige Salzsäure bei mehrstündiger Behandlung in der Kochhitze esterificirbar ist, bei sehr andauerndem Durchströmen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas bei 0° ebenfalls esterificirt wird. In sieben Tagen und Nächten erzeugte sie 26 pCt., in der doppelten Zeit 46 pCt. Ester. Damit war aufs Neue bestätigt, dass die Säuren der Formel



bei welchen R kleine Radicale sind (OH oder CH_3), in der That nur sehr langsam — nicht aber un—esterificirbar sind. Dagegen ist bei den Säuren mit grösseren Radicalen (Cl, Br, J, NO_2) bisher unter keinen Umständen irgend welche Esterificirung durch Alkohol und Salzsäure constatirt worden.

Schon neulich hatte ich gezeigt, dass eine Probe symmetrischer Trinitrobenzoësäure in zwei Wochen keine nachweisbaren Mengen von Ester gab. Um die Frage weiter zu prüfen, habe ich — wie damals angezeigt — gemeinsam mit Hrn. Erb ein grösseres Quantum der Säure (25 g) 30 Tage und Nächte hindurch in methylalkoholischer Lösung ununterbrochen von Salzsäure durchströmen lassen. Es wurde aber auch jetzt kein Ester erhalten, sondern nur Spuren von Trinitrobenzol und eines braunen Syrups, welcher von dem gut krystallisirenden Ester gänzlich verschieden ist. Der (s. Z. von Hrn. Dr. Benfey dargestellte) Ester ist in Alkohol schwer löslich, während der braune Syrup von kaltem Alkohol leicht gelöst wird. Man vergl. hierzu auch: H. Goldschmidt, diese Berichte 28, 3225.

So weit der jetzige Stand der Untersuchung zu entscheiden erlaubt, muss also gefolgert werden, dass die Radicale OH und CH_3 die Esterbildung verzögern, dass aber Cl, Br, J, NO_2 sie aufheben. Damit kann natürlich die principielle Frage nicht entschieden werden, ob diese »Aufhebung« eine im mathematischen Sinne richtige ist, oder ob sie nur eine so enorme Verzögerung bedeutet, dass sich die Reaction der Beobachtung entzieht. Beim Knallgas habe ich die entsprechende

[1]) Diese Berichte 28, 3200.

Frage (ob dasselbe bei niedriger Temperatur gänzlich reactionslos sei oder nur enorm langsam reagire) neulich[1]) experimentell behandelt. Das ist bei einem so einfachen unorganischen Gemenge möglich, da hier Nebenreactionen, welche Verharzung herbeiführen, ausgeschlossen sind. Bei den aromatischen Säuren verhindert das Eintreten der letzteren Erscheinung, die Versuche Monate oder Jahre hindurch fortzusetzen, und macht daher eine im strengsten Sinne endgiltige Beantwortung der Frage schwieriger, als bei unorganischen Körpern.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

143. J. van Loon und Victor Meyer: Das Fluor und die Esterregel.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Schon wiederholt habe ich[2]) auf die fundamentale Bedeutung hingewiesen, welche einer Untersuchung des Fluors in Bezug auf die Theorie des Estergesetzes zukommt. Meine früheren Arbeiten hatten ergeben, dass bei *o-o*-substituirten Benzoësäuren die Gruppen CH_3 und OH die Esterbildung nur sehr stark verzögern, die Radicale Cl, Br, J[3]) und NO_2[4]) dieselben aber, soweit nachweisbar, gänzlich aufheben. Es war nun zu prüfen, ob dieser wesentliche Unter-

[1]) V. Meyer und W. Raum, diese Berichte 28, 1895.

[2]) Diese Berichte 28, 1261 und 3197.

[3]) Bisher war diese Gesetzmässigkeit nur für Cl, Br und NO_2 von mir nachgewiesen worden. Dass sie auch für das Jod gelte, war nicht zweifelhaft, auf meinen Wunsch ist dies inzwischen von Hrn. Rupp noch direct nachgewiesen worden, indem er zeigte, dass die neuerdings von ihm dargestellte Tetrajodterephtalsäure durch Alkohol und Salzsäure weder in der Kälte noch in der Hitze esterificirt wird. Ueber die von ihm dargestellten Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetrajod-Ortho-, Tere- und Isophtalsäuren wird derselbe demnächst berichten, ebenso über das bei dieser Gelegenheit von ihm entdeckte Hexajodbenzol, welches gelbe Nadeln bildet, die bei circa 350° C unter geringer Zersetzung schmelzen. Von den früher von anderen Forschern vermuthungsweise als Hexajodbenzol angesprochenen Körper ist die Substanz in jeder Hinsicht verschieden.

[4]) Leider kann die Carboxylgruppe, welche, nach ihrem hohen Molekulargewichte (45) sich dem Cl, Br, J und NO_2 anschliessen sollte, nicht zum Vergleich herangezogen werden. Denn die hier in Betracht kommenden Säuren, welche wenigstens 2 Carboxylgruppen neben einander enthalten müssen, sind substituirte »Phtalsäuren« und gehen als solche leicht in Anhydride über, welche letztere nach den Untersuchungen von Graebe und Leonhardt

schied — wie nach meiner stereochemischen Hypothese anzunehmen ist — auf der Kleinheit der ersteren Radicale beruhe. In der That ist das Molekulargewicht von:

$CH_3 = 15$, $OH = 17$
also bedeutend kleiner als
$Cl = 35.5$, $Br = 80$,
$J = 127$, $NO_2 = 46$.

Es besteht aber noch ein weiterer Unterschied zwischen beiden Gruppen von Radicalen, insofern die ersteren indifferent, die zweiten dagegen stark negativ sind. Um nun zu prüfen, ob die Verschiedenheit auf der Grösse der Radicale oder aber der Negativität der einen Gruppen derselben beruhe, erscheint als ausgezeichnetes Beispiel eines Substituenten das Fluor. Denn dies Element ist von kleinem Atomgewicht (19), zugleich aber sehr stark negativ und sollte sich daher, wenn die Negativität die Ursache der Erscheinung wäre, den Halogenen anschliessen. Im entgegengesetzten Falle musste es, wie ich es s. Z. vorausgesehen hatte[1]), sich von diesen trennen und in gleicher Weise wie die von ihm chemisch ganz verschiedenen Radicale CH_3 und OH wirken.

Der Versuch hat diese Voraussage in überraschender Weise bestätigt. Die Gewinnung des zur Untersuchung erforderlichen Materials war aber mit grossen Schwierigkeiten verbunden, welche ich bei Inangriffnahme derselben nicht entfernt vorausgesehen

---

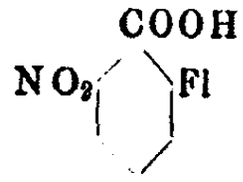
(Ann. Chem. 290, 217) über die Hemimellithsäure ein besonderes, übrigens mit der Theorie übereinstimmendes Verhalten bei der Esterification zeigen. Dies ist auch wohl die Ursache des ganz abweichenden und alleinstehenden Verhaltens, welches bekanntlich die gechlorten Phtalsäuren bei der Esterbildung zeigen. Wahrscheinlich gehen sie bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure zuerst in Anhydride über, welche sich dann entsprechend den Ermittlungen Graebe's verhalten. Hiermit stimmt die Thatsache überein, dass die 4fach gechlorten, gebromten und gejodeten Iso- und Terephtalsäuren, welche Hr. Rupp im hiesigen Laboratorium dargestellt hat, sämmtlich, entsprechend dem Estergesetz, durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirbar sind, während die Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetrajod-*o*-phtalsäuren — wohl in Folge ihrer besonders leicht eintretenden Anhydridbildung — Ester geben.

Dass übrigens bei der Mellithsäure und den analogen Benzol-Polycarbonsäuren das Estergesetz in der Kälte (also unter Bedingungen, unter welchen bei diesen keine Anhydridbildung stattfindet) vollkommene Bestätigung findet, habe ich früher durch Untersuchung der Mellithsäure, Pyromellithsäure, Prehnithsäure und Trimesinsäure gezeigt, während Graebe und Leonhardt (l. c.) die Gültigkeit des Gesetzes bei der Hemimellithsäure nachgewiesen haben.

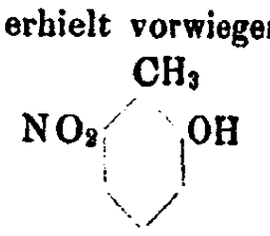
[1]) Diese Berichte 28, 1261.

hatte. Bei dieser Arbeit hatte ich mich der ausgezeichneten Mitarbeit des Hrn. J. van Loon zu erfreuen, welcher über die Einzelheiten der Arbeit in seiner Dissertation eingehend berichten wird.

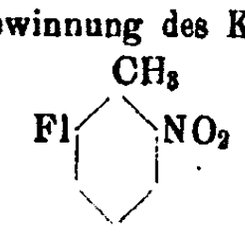
Zur Untersuchung diente die *o-o*-Fluornitrobenzoësäure



Zur Gewinnung derselben gingen wir auch diesmal von dem *o-o*-Dinitrotoluol aus, welches zunächst mit Schwefelammonium zum Nitrotoluidin reducirt wurde. Letzteres verwandelten wir — analog Wallach's Synthese aromatischer Fluorverbindung — in das Diazopiperidid und dieses zersetzten wir mit Fluorwasserstoff. Wandte man hierbei wässrige rauchende Säure an, so wirkte im Wesentlichen nur das Wasser und man erhielt vorwiegend das Phenol

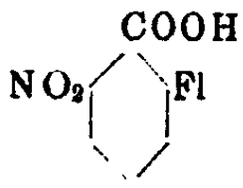


Beim Arbeiten mit gasförmiger Fluorwasserstoffsäure in einem Bleiapparate gelang die Gewinnung des Körpers



wenn auch schwierig, am besten und raschesten aber durch Erhitzen des Piperidides mit trockenem Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Die Ausbeute ist bis zum Piperidid eine gute, aber die Umwandlung in Fluornitrotoluol liefert selbst im günstigsten Falle nur geringe Ausbeute.

Das erhaltene Fluornitrotoluol bildet ein nach Nitrobenzol riechendes Oel vom Sdp. 218°. Es wurde durch 6tägiges Kochen mit dem 5fachen Volumen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.38 in einem Kolben, der an ein Kühlrohr angeschmolzen war, in die Säure



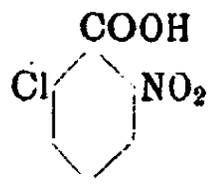
übergeführt. Diese ist — wie auch die übrigen, im Laufe der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium untersuchten *o-o*-substituirten Benzoësäuren — in Wasser auffallend leicht löslich und schmilzt bei 127° C. Das ebenfalls in Wasser lösliche Silbersalz — aus der wässrigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat gewonnen — ergab 36.7 statt 36.9 pCt. Metall. Der Fluorgehalt der Säure wurde nachgewiesen

durch Schmelzen mit Natrium, Lösen, Filtriren und Eindampfen mit Essigsäure. Der trockene Rückstand entwickelte mit concentrirter Schwefelsäure Fluorwasserstoff, welcher durch Glasätzung sicher nachgewiesen ward. Die Säure wurde zur Reinigung erst einmal in der Kälte esterificirt, dann wieder gewonnen, um krystallisirt und nun der messenden Esterificirung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde sie nach der von mir früher beschriebenen Methode mit Salzsäuregas und Methylalkohol bei 0° 12 Stunden behandelt. Es wurden nur 2 pCt. eines in Alkali unlöslichen Rückstandes erhalten, unter genau den gleichen Bedingungen, welche bei allen, nicht *o-o*-substituirten Benzoësäuren ca. 97 pCt. Ester liefern.

Nunmehr wurde die Säure während 5 Stunden in der Kochhitze im Salzsäurestrome esterificirt, also nach demjenigen Verfahren, welches bei den hydroxyl- und methylhaltigen, in der Kälte nicht oder nur spurenweise esterificirbaren Säuren reichliche Mengen Ester liefert, dagegen gar keine bei den mit Chlor, Brom, Jod und der Nitrogruppe *o-o*-substituirten Säuren.

Wir erhielten 67 pCt. Ester — also ganz entsprechend dem Verhalten der hydroxyl- und methylhaltigen Säuren, welche unter diesen Bedingungen ebenfalls reichliche Mengen Ester liefern[1]).

Um einen directen Vergleich mit einer ganz analog constituirten Säure zu ermöglichen, wurde nun auch die früher im hiesigen Laboratorium von Dr. Benfey untersuchte Säure,



welche, wie früher mitgetheilt, in der Kälte keinen Ester liefert, genau in der gleichen Weise in der Hitze esterificirt, indem man durch die methylalkoholische, unter Rückfluss siedende Lösung derselben 5 Stunden lang einen lebhaften Salzsäurestrom gehen liess. Wie vorauszusehen war, lieferte dieselbe auch unter diesen Umständen keine Spur Ester.

Demnach verhält sich das Fluor in Bezug auf das Estergesetz ganz verschieden vom Chlor, Brom, Jod und der Nitrogruppe, schliesst sich aber vollständig den Radicalen Methyl und Hydroxyl an.

Es kann wohl nicht leicht auf frappantere Art bewiesen werden, dass die Erscheinung lediglich auf der Grösse, nicht aber auf der chemischen Natur der Radicale beruhe. Mir erscheint dieser

[1]) Diese Berichte 28, 1259.

Versuch unter allen denjenigen, welche ich in den letzten Jahren zur Prüfung der stereochemischen Theorie des Estergesetzes ausgeführt habe, als der am meisten beweisende. Denn ohne diese Theorie hätte wohl Niemand auf den Gedanken kommen können, dass das Fluor, bei seiner chemischen Analogie mit den negativen Radikalen, von diesen vollständig verschieden wirken und das gleiche Verhalten zeigen würde, wie die chemisch ganz andere gearteten Radicale Hydroxyl und Methyl.

Allein noch von einem allgemeineren Standpunkte erscheint mir das Ergebniss von Bedeutung. Schon im vergangenen Jahre habe ich hervorgehoben [1]), dass das Estergesetz uns ein Mittel in die Hand gebe, die relative Raumerfüllung der Atome in den organischen Verbindungen mit einander zu vergleichen.

Eine kritische Durchsicht der Literatur hat ergeben, dass die alte Lehre vom Atomvolumen, welche durch die Forschungen Kopp's seiner Zeit — freilich mit einem, nach heutigen Begriffen nicht zureichenden Versuchsmaterial — begründet worden ist, nicht mehr unverändert aufrecht erhalten werden kann [2]). Man vergleiche hierüber: Horstmann, in Graham Otto's Lehrbuch der Chemie, I. Band, 3. Abtheilung, II. Cap., S. 496, 3. Aufl., Braunschweig 1893.

Eine Vorstellung über die Raumerfüllung der Atome in dem Sinne, in welchem sie für die Stereochemie erforderlich ist, lässt sich auf Grundlage jener älteren Untersuchungen nicht gewinnen. Nach den vorliegenden Versuchen über die Wirkung des Fluors einerseits und der schweren Halogene anderseits kann indessen nicht bezweifelt werden, dass die Grösse des Atomgewichtes für die Raumerfüllung der Elemente in den organischen Verbindungen, im Sinne der Stereochemie, von maassgebendem Einfluss ist. Es erscheint nunmehr berechtigt, diejenigen Elemente und Gruppen, welche kleinere Atom- bezw. Molekulargewichte haben, auch zugleich als die räumlich kleineren anzusprechen und umgekehrt. Denn für das Zustandekommen und Ausbleiben der Esterbildung ist — das kann heute kein objectiver Beobachter mehr in Abrede stellen — lediglich das sterische Verhalten der substituirenden Radicale maassgebend [3]).

---

[1]) Diese Berichte 28, 1261.

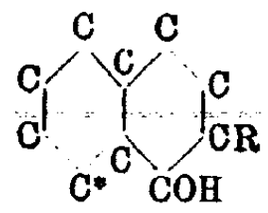
[2]) Nachdem die vorstehende Abhandlung bereits beendet, erhalte ich soeben die reichhaltige Abhandlung von J. Traube über das Molekularvolumen organischer Verbindungen (Ann. d. Chem. 290, 43—122), auf deren interessanten Inhalt hinzuweisen ich hier nicht unterlassen möchte.

[3]) Quantitativ-vergleichende Messungen werden hier leider dadurch erschwert, dass die aromatischen Hydroxylverbindungen in Bezug auf die Esterbildung gewisse, bisher nicht verständliche Abnormitäten aufweisen. So ist z. B. bekannt, dass α- und β-Naphtol durch Alkohol und Schwefelsäure

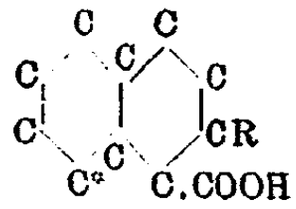
Hierbei muss indessen nachdrücklich betont werden, dass die »Grösse« der Radicale im stereochemischen Sinne von der »relativen Raumerfüllung« derselben im Sinne der Kopp'schen Forschungen oftmals verschieden ist und dass nur in besonderen Fällen beide Begriffe einander decken können. Dies ergiebt sich am deutlichsten bei der Vergleichung der einfacheren mit den compli-

---

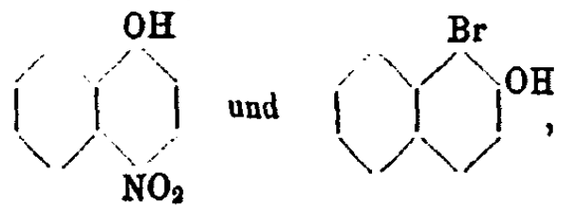
oder Alkohol und Salzsäure gerade wie Carbonsäuren esterificirt werden. dagegen sind die substituirten Naphtole (Brom-, Nitronaphtole), wie Hr stud. Geiringer gefunden hat, der Esterification durch Alkohol und Säuren unzugänglich. Dies wäre nicht auffallend bei Naphtolen der Formel:



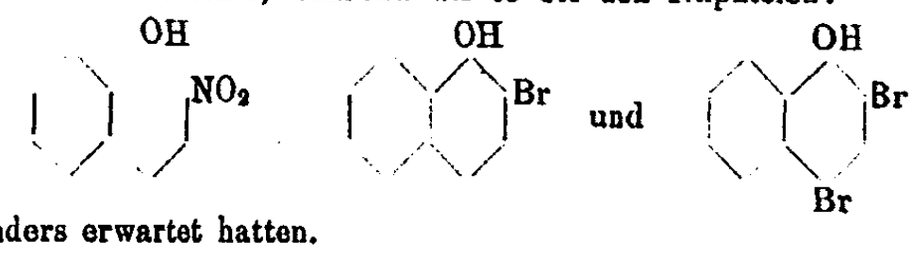
bei welchen Esterification natürlich ebenso wenig erwartet werden kann, wie bei den Carbonsäuren



welche sich, nach den Versuchen des Hrn. Dr. Norking, wie erwartet war, ganz wie *o*-*o*-substituirte Benzoësäuren verhalten. Bei solchen Körpern wirkt naturgemäss das Kohlenstoffatom C* genau wie ein zweiter *o*-Substituent. Allein die Esterificirbarkeit ist auch aufgehoben bei den Naphtolen der Formel:

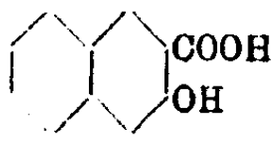


was uns sehr überraschte, während wir es bei den Naphtolen:



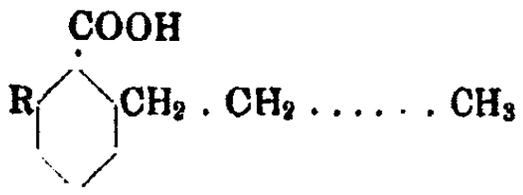
nicht anders erwartet hatten.

Ferner ist daran zu erinnern, dass die Salicylsäure, wie ich früher gezeigt habe, viel schwerer esterificirt wird, als andere mono-*o*-substituirte Benzoësäuren, während doch die *p*-Oxybenzoësäure und sogar die Oxynaphtoësäure der Formel



ganz leicht esterificirt werden. Trotz dieser, immer nur bei Hydroxyl-

cirteren Alkoholradicalen. Stereochemisch wirken nämlich selbstredend die kleinen aliphatischen Alkoholradicale CH_3 und C_2H_5 genau so wie die atomreichsten, z. B. das Cetyl, $C_{16}H_{33}$, wie von H. Erb und mir s. Z. nachgewiesen ist[1]). Dies steht aber keineswegs im Widerspruch mit dem hier Gesagten, sondern war seiner Zeit mit Bestimmtheit vorausgesehen worden. Denn bei Verbindungen der Formel



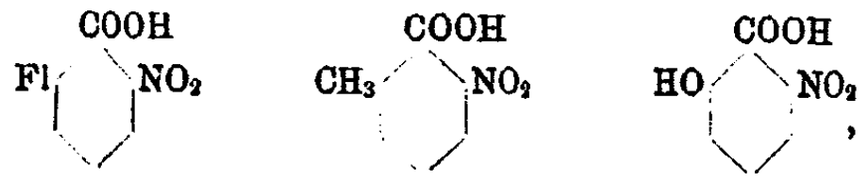
kommt es auf die Atomzahl des Radicals $CH_2 . CH_2 . . . . . CH_3$ ganz und gar nicht an, da die gesammte sterische Wirkung desselben lediglich vom ersten, mit dem Benzolkern direct verbundenen Kohlenstoffatom ausgeübt wird, die übrigen, demselben entfernten, dagegen bei den hier betrachteten chemischen Verhältnissen ohne Belang sind. Im Sinne der Kopp'schen Volumchemie wird dagegen mit vollem Recht die Raumerfüllung des Radicales CH_3 als eine kleinere wie diejenige seiner Homologen angesehen.

Von besonderem Interesse ist es, dass das zusammengesetzte Radical NO_2 mit seinem ganzen Molekulargewicht wirkt und nicht, wie die Alkoholradicale, nur durch das direct mit dem Benzolkern verbundene Atom (Stickstoff). Dies steht im vollen Einklange mit den Bildern, welche schon die Kekulé'schen Modelle und insbesondere die van 't Hoff'sche Stereochemie von diesen Radikalen einerseits und den kettenförmig gebauten Alkylen anderseits entwerfen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

verbindungen beobachteten Abnormitäten beabsichtige ich, den Versuch einer vergleichenden Messung zu unternehmen, indem ich die drei Säuren



deren Radicale Fluor, Methyl und Hydroxyl die Gewichte 19, 15 und 17 haben, und — welche sich in Bezug auf Esterificirbarkeit ungefähr wie Mesitylencarbonsäure verhalten — einer lang andauernden Esterification bei 0^0 unterwerfen und die unter gleichen Bedingungen entstehenden Mengen von Ester bestimmen will — gerade wie es s. Z. mit der Mesitylencarbonsäure geschehen ist. Die Ausführung dieser Versuche dürfte sich aber wegen der Schwierigkeit der Beschaffung des Ausgangsmaterials noch einige Zeit verzögern.

[1]) Diese Berichte 28, 2789, Anm. 2.

144. Victor Meyer und Carl Sohn: Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der trimethylirten Mandelsäure.

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Bei Anlass einer Darstellung von Mesitylglyoxylsäure in grösserem Maassstabe oxydirten wir 200 g Acetomesitylen in 10 Portionen zu 20 g nach der von Dittrich und V. Meyer[1]) angegebenen Vorschrift zu dieser Säure. Während 9 Portionen die gewünschte Säure in guter Ausbeute (ca. 15 g) lieferten, ergab uns eine derselben, welche übrigens genau wie die anderen behandelt war, eine von dieser ganz verschiedene Säure, welche sich bei der näheren Untersuchung als symm. Trimethylmandelsäure erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 68.04, H 7.21.
Gef. » » 67.99, » 7.01.

Schmp. 147—148° (angegeben 147°, Feith, diese Berichte 24, 3644).

Schmp. des Methylesters 91—92° (angegeben loc. cit. 92°).

Diese Bildung erscheint auffallend, da bei der Oxydation die Gruppe CO zu CH . OH reducirt worden ist. Dergleichen Reactionen treten ja bei Behandlung von Carbonylverbindungen in stark alkalischer Lösung öfter ein, hier aber ist die Umsetzung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in ganz schwach alkalischer Flüssigkeit zu Stande gekommen. Aus welchem Grunde die eine der 10 Operationen anders verlaufen ist, wie die übrigen, ist uns nicht bekannt. Bei späterer Wiederholung der Versuche ist uns die gleiche Erscheinung nochmals begegnet.

Wir erhielten aus 20 g Acetomesitylen 15 g symm. Trimethylmandelsäure.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

145. Victor Meyer: Ueber die Darstellung einfach und zweifach acetylirter aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor Kurzem[2]) theilten Fr. Baum und ich Vorschriften mit, nach welchen es uns gelang, in die Durole nach Belieben ein- oder zwei Mal den Acetylrest einzuführen. Diese Vorschriften haben sich im hiesigen Laboratorium vielfach bewährt, allein neuerdings ist es einige Male vorgekommen, dass diejenige Vorschrift, welche Monoacetyldurol liefern sollte, dennoch das zweifach acetylirte Product er-

[1]) Ann. d. Chem. 264, 144. [2]) Diese Berichte 28, 3212.

gab. Es liegt dies offenbar an der Veränderlichkeit des Aluminiumchlorides, denn die benutzten Präparate waren dieselben, welche auch früher angewandt worden waren. Bekanntlich ist das Aluminiumchlorid sehr empfindlich und es zeigt nach längerem Aufbewahren, selbst in gut verkorkten Flaschen, nicht mehr genau die gleiche Wirkungsweise, wie zuvor.

Um von dieser Veränderlichkeit unabhängig zu sein, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, welche mich veranlassen, für die Darstellung der beiden Arten von Ketonen folgende Vorschriften zu geben.

1. Diacetyldurol.

1 g Durol, 6 g Chloraluminium, 2.5 g Acetylchlorid und 15 ccm Schwefelkohlenstoff werden eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Darauf wird der Schwefelkohlenstoff möglichst rasch verdampft. Der Rückstand wird mit Eiswasser zersetzt, mit verdünnter Salzsäure digerirt, abgesaugt, auf Thon getrocknet und fractionirt; bei 323—326° geht das Diacetyldurol über. Es besitzt nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 178°. Ausbeute 1.3 g.

2. Monoacetyldurol.

Die Vorschrift ist die gleiche, nur beträgt die Menge des Aluminiumchlorides 1 g. — Schmp. 73°, Sdp. 255—260°.

Diese Vorschriften unterscheiden sich von den von Baum und mir gegebenen dadurch, dass wir früher die Zeit der Erhitzung variiren liessen, jetzt aber die Menge des Aluminiumchlorides.

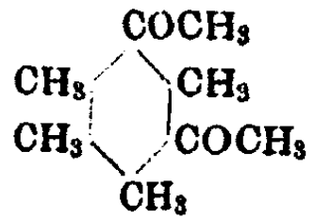
Vorausgesetzt ist stets die Anwendung eines guten Aluminiumchlorides, doch braucht dasselbe nicht frisch bereitet, sondern nur in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt zu sein. Wir verwenden das käufliche, (gelbliche) Präparat von Merck.

Durch besondere Versuche habe ich festgestellt, dass bei den neuen Vorschriften ganz frisch bereitetes und älteres Merck'sches Aluminiumchlorid sich gleich verhalten.

Bei der Darstellung des Monoacetylderivates kann die Ausbeute noch verbessert werden, wenn man die Reaction ganz in der Kälte verlaufen lässt. Die Mischung wird nicht erwärmt, sondern über Nacht sich selbst überlassen, dann der Schwefelkohlenstoff in einem gut ziehenden Abzug bei gewöhnlicher Temperatur rasch verdunstet.

Die Ausbeute an Monoacetyldurol beträgt alsdann circa 1 g aus 1 g Durol. Auch das Biacetylderivat kann ohne Erwärmung dargestellt werden, wenn man die nach obiger Vorschrift bereitete Mischung über Nacht stehen lässt. Hier ist jedoch das Verfahren in der Wärme vorzuziehen, da die Ausbeute besser ist und die Reaction dann statt 12 Stunden nur eine erfordert.

Bei unserer Beschreibung des

Diacetylisodurols, 

haben Baum und ich darauf aufmerksam gemacht, dass hier die beiden Acetylgruppen in *m*-Stellung sein müssten, und wir haben es daher als möglich bezeichnet, dass der Körper eine andere Zusammensetzung habe, nämlich, dass, unter Abspaltung einer Methylgruppe, ein *p*-Diacetyltrimethylbenzol entstanden sei. Wir stellten, um diese Frage zu entscheiden, eine weitere Untersuchung des Körpers in Aussicht.

Diese hat jetzt auf meinen Wunsch Hr. Seymour ausgeführt. Durch eine grössere Anzahl sorgfältiger Analysen ist festgestellt, dass wirklich Diacetylisodurol vorliegt, dass also keine Abspaltung von Methyl bei seiner Bildung stattgefunden hat. Demnach ist der Körper ein tetramethylirtes *m*-Diacetylbenzol und er gehört somit zur Klasse der 1.5-Diketone. Es wird versucht, Synthesen im Sinne der Hagemann'schen und Knoevenagel'schen Ringschliessungen mit demselben hervorzubringen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

146. Victor Meyer: Ueber die Salzbildung des Trinitrobenzols.

(Eingeg. am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die sehr interessanten Untersuchungen über hochnitrirte aromatische Körper, mit welchen Hr. Lobry de Bruyn seit langer Zeit beschäftigt ist, haben mehrfach dieselben Gegenstände behandelt, über welche auch ich in den letzten Jahren gearbeitet habe, und unsere Ergebnisse stimmten in diesen Fällen mit einander überein. Trotzdem besteht eine Verschiedenheit der Meinungen, indem ich zu dem Ergebnisse gelangte, dass bei der Bildung der merkwürdigen farbigen Lösungen, welche die Polynitrokörper nach meinen Beobachtungen mit verdünntem wässrigen Alkali geben, Benzolwasserstoffatome durch Metall ersetzt werden, während der hochgeschätzte College diese Ansicht nicht theilt. Er ist vielmehr der Meinung, dass die Bildung der farbigen Lösungen stets von einer Zersetzung begleitet sei, welche unter Abspaltung von Nitrogruppen und Bildung von salpetriger Säure verlaufe.

Wie mir scheint, hat Hr. Lobry de Bruyn selbst eine sehr schwer wiegende Thatsache gefunden, welche besser mit meiner Ansicht harmonirt, als mit der seinigen. Er erhielt nämlich aus Trinitrobenzol (welches nach meinen und meines ehemaligen Schülers P. Hepp Beobachtungen mit wässrigen Alkalien sich intensiv roth färbt) mittels Kaliummethylat eine krystallisirte Verbindung, welcher er die Formel

$$C_6H_3(NO_2)_3 + KOCH_3 + {}^1/_2H_2O$$

beilegt. Da dieser Körper doch am ungezwungensten als eine Verbindung mit Krystallalkohol aufzufassen ist, so scheint mir, dass ihr die Formel zukommt:

$$C_6H_2K(NO_2)_3 + CH_3OH + {}^1/_2H_2O.$$

Ich habe nun in ganz unzweideutiger Weise festgestellt, dass das Trinitrobenzol sich mit verdünnten wässrigen Alkalien intensiv roth färben kann, ohne dabei salpetrige Säure abzuspalten.

Reines Trinitrobenzol wird in einer Porzellanschale mit Wasser angerieben und zu der Flüssigkeit einige Tropfen chemisch reiner (nitritfreier) Natronlauge gesetzt, wobei man die bekannte Rothfärbung erhält. Gleich darauf wird ebenfalls reine (nitritfreie) verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Wäre die Ansicht Lobry de Bruyn's richtig, so müsste sich in der Flüssigkeit nunmehr salpetrige Säure nachweisen lassen. Dies ist indessen nicht der Fall; dieselbe ergab vielmehr weder mit Jodkalium noch mit *m*-Phenylendiamin Reaction auf diese Säure. Ganz ebenso verhält sich symm. Trinitrobenzoësäure. Die gereinigte (nicht die technische) Säure wurde mit Wasser angerieben und mit nitritfreier verdünnter Natronlauge versetzt, gleich darauf wurde die erhaltene, tief orange gefärbte Flüssigkeit mit nitritfreier verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Flüssigkeit enthielt keine salpetrige Säure. —

Ich erlaube mir, daran zu erinnern, dass ich vor Jahren aus dem analogen Dinitrothiophen, welches sich bekanntlich mit Alkohol und einem Tropfen Kali prachtvoll roth färbt, sogar ein unlösliches Silbersalz isoliren konnte, welches als rothbrauner Niederschlag ausfällt und vollkommen ausgewaschen und getrocknet werden kann. Obwohl seine Analyse keine einfache Zusammensetzung ergab, ist dasselbe doch unzweifelhaft ein Silbersalz des unveränderten Dinitrokörpers, denn beim Verreiben mit Salzsäure regenerirt es reines Dinitrothiophen. —

Sonach sprechen alle Erfahrungen dafür, dass Kernwasserstoffatome hochnitrirter Benzol- und Thiophenderivate durch Metalle ersetzbar sind.

Ich für mein Theil bin überzeugt, dass die schöne, tief orange gefärbte alkalische Lösung der symm. Trinitrobenzoësäure das Salz

$C_6H(NO_2)_5K.COOK$ enthält, und dass die rothe Flüssigkeit, welche man aus Trinitrobenzol und verdünnten wässrigem Alkali erhält, ein analoges Salz dieses Nitrokohlenwasserstoffs darstellt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

147. Victor Meyer: Ueber die Schmelzbarkeit des Platins in Kohlen-Gebläseofen.

(Eingeg. am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

In einem, aus sachkundigster Feder stammenden Aufsatze [1]) ist jüngst darauf hingewiesen, dass die oft aufgestellte Behauptung, Platin könne in einem mit Kohlen und Luft gespeisten Gebläseofen geschmolzen werden, nicht einwandsfrei bewiesen sei. Da nämlich die angewandten Gefässe bei der hohen Temperatur des Versuches meist mehr oder weniger verletzt werden oder nicht als dichtschliessend gelten können, so ist es nicht ausgeschlossen, dass die Flammen des Ofens oder die brennenden Kohlenteilchen direct in Berührung mit dem Platin kommen. Nun ist ja bekanntlich fast in jeder Flamme ein heisser Raum vorhanden, dessen Temperatur höher als der Schmelzpunkt des Platins liegt — kann doch ein haarfeiner Platindraht im heissesten Theile einer Kerzenflamme geschmolzen werden. Die Aufgabe, Platin in allseitig abschliessenden Gefässen im Kohlen-Gebläseofen zu schmelzen, scheint nach diesen Darlegungen bisher in der That nicht unzweideutig gelöst worden zu sein [2]).

Im Laufe der pyrochemischen Untersuchungen, welche mich, in Gemeinschaft mit Dr. von Recklinghausen und Dr. Locke, seit längerer Zeit beschäftigen, hatten wir uns unter anderem die Aufgabe gestellt, einen Feuerraum zu gewinnen, in welchem Platin geschmolzen wird, eine Legirung von 25 pCt. Iridium und 75 pCt. Platin aber unverändert bleibt. Eines solchen Raumes bedurften wir für Gasdichtebestimmungen und Temperaturmessungen, welche mit dem uns von Hrn. Heräus hergestellten Apparate aus Platiniridium vorgenommen werden [3]).

---

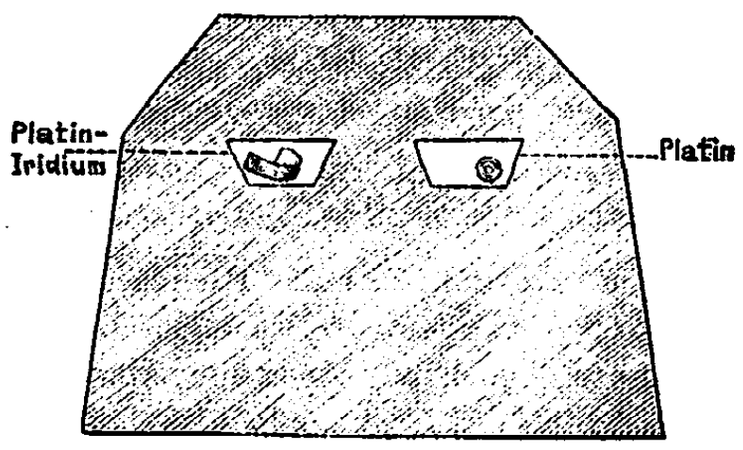
[1]) Dr. H. Hecht (von der Kgl. Porzellan-Manufactur in Berlin) Chemiker-Zeitg. 1896, S. 85.

[2]) Bei dem wichtigen Versuche von Holborn und Wien (Ann. Phys. Chem., N. F. Bd. 56, S. 375) lag der zu schmelzende Platindraht zwischen einer Platte und einem darauf gelegten Deckel aus Magnesia. Ein Abschluss gegen die Kohlentheilchen — wenn auch nicht gegen die Flammengase — dürfte sicher auch hier erzielt worden sein.

[3]) Victor Meyer: Probleme der Atomistik, Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte, 67. Versammlung zu Lübeck 1895, I. Theil: die allgemeinen Sitzungen, S. 105.

Wir haben zu diesem Zwecke einen Ofen verwandt, welcher ganz ähnlich dem von C. Langer und mir [1]) benutzten Gebläseofen ist, jedoch von grösseren Dimensionen und namentlich versehen mit einem viel grösseren Windkessel. Als Heizung diente auch uns Retortengraphit, der in Stückchen von Haselnussgrösse zerschlagen war. Die Luft wird mit einem sehr kräftigen Gebläse zugeführt. Dieser Ofen entspricht unter gewissen Bedingungen der gestellten Aufgabe, wie folgender Versuch beweist:

Wir formten einen Block aus völlig feuerfester Erde, in welchem sich 2 Vertiefungen befanden, so dass derselbe als ein Doppeltiegel mit sehr dicken Wänden angesehen werden kann. In die eine der Vertiefungen legten wir ein Platinblech, in die andere ein gleich grosses Blech aus der Legirung von 25 pCt. Iridium und 75 pCt. Platin, von welcher wir schon früher nachgewiesen hatten, dass sie sehr beträchtlich höher schmilzt als Platin. Darauf wurde der Block durch Anformung eines oberen Theils aus der gleichen feuerfesten Erde vollkommen geschlossen, so dass das Ganze eine massive, steinartige Masse mit 2 Höhlungen bildete. Die Anordnung wird durch folgende Figur erläutert:



Beim Brennen verwandelt sich der so geformte Tiegel in einen vollkommen festen und harten Stein. Nachdem derselbe in dem vorher erwähnten Graphitgebläseofen erhitzt und dann erkaltet war, wurde er durch Zerschlagen geöffnet. Das Platin war zu einer Kugel geschmolzen, das Platiniridium dagegen völlig unverändert.

Hiernach ist die eingangs erwähnte Bemerkung von H. Hecht dahin zu ergänzen, dass jetzt die Schmelzbarkeit des Platins in starkwandigen Gefässen unter Anwendung eines Kohlen-Gebläseofens in unzweideutigster Weise festgestellt ist. Dass das Platin mit irgend welchen festen Körpern (Gefässwänden, Unterlagen oder dergl.) in Berührung kommt, ist natürlich vollkommen niemals zu vermeiden. Bei dem vorliegenden Versuche war jedenfalls, so gut als überhaupt möglich, dafür gesorgt, dass es weder durch Bestandtheile der Gefäss-

[1]) Pyrochem. Untersuchungen, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1885.

wände noch durch Kohlentheile verunreinigt wurde. Dies bestätigt namentlich der Zustand des ungeschmolzen bleibenden Platiniridiumbleches, welches seine äussere Form, sein Aussehen und seinen Glanz völlig unverändert bewahrt hatte. Auch das Eindringen von Feuergasen war bei unserem Versuche jedenfalls in weit vollkommenerer Art als bei allen früheren Versuchsanordnungen vermieden.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

148. Martin Freund und Robert Niederhofheim: Beitrag zur Kenntniss des Pseudaconitins.

[Mitthlg. aus dem chem. Lab. des physik. Vereins, Frankfurt a. M.]

(Eingeg. am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Vor einiger Zeit haben Freund und Beck[1]) für das Aconitin die Formel

$$C_{34}H_{47}NO_{11}$$

aufgestellt und gezeigt, dass sich dieses Alkaloïd unter Wasseraufnahme erst in Essigsäure und Pikroaconitin

$$C_{32}H_{45}NO_{10}$$

spaltet, und dass letztere Base durch weiteren Zutritt von Wasser in Benzoësäure und Aconin

$$C_{25}H_{41}NO_{9}$$

zerlegt wird.

Hiernach war zu erwarten, dass das Pseudaconitin, das Alkaloïd von Aconitum ferox, eine analoge Zusammensetzung besitzen und sich bei der Hydrolyse ähnlich wie Aconitin verhalten würde.

Wright[2]) beschreibt das ψ-Aconitin als eine krystallisirte, bei 104—105° schmelzende Verbindung

$$C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O$$

und giebt an, dass sich dieselbe gemäss der Gleichung

$$C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = (CH_3O)_2C_6H_3 . COOH + C_{27}H_{41}NO_9$$

in Veratrumsäure und eine amorphe Base, das ψ-Aconin zerlege.

Die Beobachtungen, welche von anderer Seite über den Schmelzpunkt des Alkaloïds gemacht worden sind, weichen von denen Wright's wesentlich ab. Während nach Flückiger[3]) das ψ-Aconitin sich zwischen 185—200° zersetzt, fanden Dunstan und Carr[4]) den Schmelzpunkt neuerdings bei 201°.

---

[1]) Diese Berichte 27, 433 u. 720. [2]) Journ. chem. Soc. 33, 151.

[3]) Pharmaceutische Chemie, 2. Auflage, III. Theil, S. 555 (Berlin 1888, Gärtner's Verlag).

[4]) Chemiker-Zeitg. 1895, 1373. Die Originalnotiz in den »Proceedings« ist mir hier nicht zugängig.

In der vorläufigen Notiz, welche die Letztgenannten über den Gegenstand veröffentlicht haben, theilen sie ferner mit, dass sich das Alkaloïd bei der Hydrolyse zunächst in Essigsäure und Veratryl-ψ-aconin, eine krystallinische, bei 181° schmelzende Verbindung, zerlegt und letztere dann weiter in Veratrumsäure und ψ-Aconin zerfällt.

Da für die erwähnten Basen von den beiden Verfassern keine Formeln aufgestellt worden sind und die Frage nach der Zusammensetzung jener Verbindungen — im Hinblick auf die zwischen Freund und Dunstan schwebenden Differenzen[1]) — von Interesse erschien, so haben auch wir einige Versuche mit dem ψ-Aconitin angestellt.

Der Schmelzpunkt des von uns verarbeiteten, gut krystallisirten Materials lag bei 211—212°, also über 100° höher als er von Wright für das ψ-Aconitin angegeben worden ist. Nichtsdestoweniger haben die von uns mit der freien Base und ihren Salzen ausgeführten Analysen zur Wright'schen Formel

$$C_{36}H_{49}NO_{12}$$

geführt. Wird das Alkaloïd mehrere Stunden mit Wasser gekocht, so zerfällt es fast ausschliesslich gemäss der Gleichung:

$$C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = CH_3 . CO_2H + C_{34}H_{47}NO_{11}$$

in Essigsäure und eine gut krystallisirte Base vom Schmp. 210°, welche wir — in Anlehnung an die bei den Derivaten des Aconitins gebrauchte Nomenclatur — als Picropseudaconitin bezeichnet haben.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge lässt sich diese Verbindung nach der Gleichung

$$C_{34}H_{47}NO_{11} + H_2O = (CH_3O)_2C_6H_3 . CO_2H + C_{25}H_{39}NO_8$$

in Veratrumsäure und ψ-Aconin zerlegen. Letzteres bildet, wie Wright angegeben hat, einen gelblich-braunen, im Wasserbad schmelzenden Firniss. Es ist uns aber gelungen, eine prachtvoll krystallisirende Acetonverbindung

$$C_{25}H_{39}NO_8 + C_3H_6O$$

darzustellen, welche scharf bei 86—87° schmilzt und mit Vortheil zur Isolirung und Charakterisirung verwendet werden kann.

Vergleicht man die für das ψ-Aconin ermittelte Formel, $C_{25}H_{39}NO_8$, mit derjenigen, welche Freund und Beck für das Aconin aufgestellt haben, $C_{25}H_{41}NO_9$, so findet man, dass sich beide nur um die Elemente von einer Molekel Wasser unterscheiden und demnach voraussichtlich in naher Beziehung zu einander stehen. Diese Vermuthung findet eine Stütze durch die Beobachtung, dass auch das ψ-Aconin ebenso wie das Aconin vier an Sauerstoff gebundene Methylgruppen enthält.

[1]) Diese Berichte 28, 192, 1379 u. 2537.

Während also das Aconitin — nach der von Freund und Beck geltend gemachten Auffassung — als Acetylbenzoylaconin

$$C_{25}H_{39}NO_9 < \begin{matrix} CO\,CH_3 \\ CO\,C_6H_5 \end{matrix}$$

zu betrachten ist, dürfte das Merck'sche Pseudaconitin vom Schmp. 212° wahrscheinlich als Acetylveratroylanhydroaconin

$$C_{35}H_{37}NO_8 < \begin{matrix} CO\,CH_3 \\ CO\,.\,C_6H_3(O\,CH_3)_2 \end{matrix}$$

anzusprechen sein.

Experimenteller Theil.

Pseudaconitin, $C_{36}H_{49}NO_{12}$.

Das von uns verarbeitete Pseudaconitin, welches der Fabrik von E. Merck in Darmstadt entstammte, bestand aus völlig weissen, bei 212° schmelzenden, derben Krystallen, die unter dem Mikroskop als langgestreckte, unregelmässig ausgebildete, sechsseitige Tafeln erschienen. In Wasser sind dieselben nicht löslich, ziemlich schwer in Aether, leicht in Alkohol. Das Präparat wurde zur Analyse bei 110° getrocknet, ohne an Gewicht zu verlieren.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{49}NO_{12}$.

Procente: C 62.88, H 7.13.

Gef. » » 62.99, » 7.47.

Das Alkaloïd wurde in das weiter unten beschriebene Jodhydrat verwandelt, letzteres aus verd. Alkohol umkrystallisirt, die wässrige Lösung durch Zutropfen von Soda zersetzt und die Base in Aether geschüttelt. Die beim Verdunsten sich ausscheidenden Krystalle schmolzen bei 210—211° und gaben dieselben Werthe wie vorher

Gef. Procente: C 63.01, H 7.51.

Auch durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol liess sich keine Erhöhung des Schmelzpunktes herbeiführen.

Jodhydrat, $C_{36}H_{49}NO_{12}\,.\,HJ$. Fügt man zur Lösung der Base in kalter, ganz verdünnter Essigsäure Jodkalium hinzu, so scheidet sich bei einem Ueberschuss des letzteren eine ölige Fällung aus, welche bei gelindem Erwärmen krystallinisch erstarrt. Löst man das Salz in warmem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol auf, so krystallisiren vierseitige Säulen aus, welche durch Domen abgeschlossen sind. Letztere stumpfen entweder Ecken oder Kanten ab, so dass man zweierlei Krystallindividuen neben einander beobachtet. Die Substanz, welche bei 215—217° unter Zersetzung schmilzt, wurde zur Analyse bei 105° getrocknet.

Ber. für $C_{36}H_{49}NO_{12}\,.\,HJ$.

Procente: C 53.03, H 6.1.

Gef. » » 52.64, » 6.31.

Aurochlorat, $C_{36}H_{49}NO_{12}.HAuCl_4$. Die Lösung des ψ-Aconitins in verd. kalter Salzsäure giebt mit Goldchlorid einen Niederschlag, welcher sich aus heissem, wässrigen Alkohol leicht umkrystallisiren lässt. Die erhaltenen, goldgelben Nadeln, welche bei 236—238° schmelzen, wurden bei 105° getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{49}NO_{12}.HAuCl_4$.
Procente: C 42.06, H 4.86, Au 19.18.
Gef. » » 42.24, » 5.19, » 19.85.

Nitrat, $C_{36}H_{49}NO_{12}.HNO_3$. Die pulverisirte und in Wasser suspendirte Base geht auf Zusatz von etwas Salpetersäure leicht in Lösung. Fügt man jetzt etwas conc. Säure tropfenweise hinzu, so scheidet sich das Nitrat beim Rühren schön krystallisirt aus. Unter dem Mikroskope beobachtet man neben dünnen, langgestreckten Säulen auch derbe Krystalle, welche an der einen Kante scharf zugespitzt, an der gegenüberliegenden stumpf sind, sodass sie beilartig erscheinen; daneben finden sich zuweilen dünne, sechsseitige Plättchen. Das Salz wurde zur Analyse nochmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure umkrystallisirt und schmolz dann unter Zersetzung bei 185—186°.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{49}NO_{12}.HNO_3$.
Procente: C 57.06, H 6.66.
Gef. » » 58.05, » 7.22.

Rhodanat. Selbst stark verdünnte, saure Lösungen des ψ-Aconitins geben mit Rhodankalium eine Fällung, welche aus centrisch gruppirten, bei 195—200° sich zersetzenden Nädelchen besteht.

Auch das Rhodanat des gewöhnlichen Aconitins ist schwer löslich; dasselbe schmilzt bei 190—195°.

Picro-ψ-aconitin, $C_{34}H_{47}NO_{11}$.

Zur Spaltung des ψ-Aconitins wurden 5 g desselben in pulverisirtem Zustande mit ca. 100 ccm Wasser unter Rückfluss bis zur Lösung gekocht, was etwa 6—8 Stunden Zeit erforderte. Da selbst die stark concentrirte Lösung — abweichend von den bei der Verarbeitung des Aconitins gemachten Beobachtungen — keine Krystalle absonderte, so wurde bei den späteren Operationen das Eindampfen unterlassen und die erhaltene Flüssigkeit direct mit Soda zersetzt. Am besten verfährt man dabei in der Weise, dass man die Lösung mit wenig Aether überschichtet, Soda tropfenweise hinzufügt und die jedesmal entstehende Fällung in den Aether schüttelt. Letzterer ist bald derartig gesättigt, dass er einen Theil der gelösten Base in schönen Krystallen ausscheidet und dadurch zu neuer Aufnahme der zuerst amorph ausfallenden Verbindung befähigt wird. Sowie durch Soda keine Trübung mehr hervorgebracht wird, filtrirt man von den

Krystallen ab und lässt das Filtrat in gelinder Wärme stehen, wobei sich die noch gelöste Base krystallisirt ausscheidet[1]). Sollte sich das Picro-ψ-aconitin infolge einer Verunreinigung amorph aus der Aetherlösung absondern, so genügt es, die Base durch das unten beschriebene Jodhydrat zu führen, und dieses Salz, wie oben geschildert, zu zersetzen.

Die so gewonnenen Krystalle bestehen aus weissen, derben Krystallsäulen, welche fast bei derselben Temperatur wie das ψ-Aconitin, nämlich bei 210°, glatt schmelzen. Von letzterem sind sie aber schon dadurch leicht zu unterscheiden, dass sie das charakteristische Prickeln nicht mehr erzeugen. Auch vermögen sie kein krystallisirtes Nitrat zu bilden und ihr Goldsalz ist schon in kaltem Alkohol leicht löslich, während dasjenige des ψ-Aconitins sich erst beim Kochen löst. Die Krystalle wurden bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11}$.

Procente: C 63.25, H 7.28.

Gef. » » 63.25, » 7.76.

Jodhydrat, $C_{34}H_{47}NO_{11}.HJ$. Fügt man zur Lösung der Base in verd. Essigsäure Jodkalium, so fällt ein bald erstarrendes Oel. Aus wässrig-spirituöser Lösung scheiden sich langgestreckte, centrisch gruppirte Säulen ab, welche bei 205—207° unter Zersetzung schmelzen. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11}.HJ$.

Procente: C 52.77, H 6.20.

Gef. » » 52.86, » 6.42.

Die Ausbeute an Picro-ψ-aconitin beträgt etwa zwei Drittel des verarbeiteten Alkaloïds. Zur Gewinnung der ausserdem gebildeten Spaltungsproducte wurde das oben erhaltene Filtrat (A) in gelinder Wärme verdunstet. Der Rückstand, welcher an Chloroform nur wenig ψ-Aconin abgab, wurde alsdann in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure in schwachem Ueberschuss versetzt und ausgeäthert. Die ätherische, mit Wasser gewaschene Lösung hinterliess etwas Veratrumsäure. Zur Gewinnung der Essigsäure wurde die ausgeätherte, schwefelsaure Flüssigkeit destillirt. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch ergab das Destillat bei der Titration 8 pCt. Essigsäure, während die Theorie 8.7 pCt. erfordert. Zur Identificirung der Säure wurde dieselbe auch in den Ester und das Silbersalz übergeführt.

Pseudaconin, $C_{25}H_{39}NO_6$.

Das Picro-ψ-aconitin wird durch etwa fünfstündiges Kochen mit gesättigter, frisch bereiteter Kalilauge weiter gespalten. Verdünnt man das Reactionsproduct mit Wasser und dampft dann in offener

[1]) Die weitere Verarbeitung dieses Filtrats (A) siehe weiter unten.

Schale ein, so scheidet sich aus der concentrirten Lösung (B) eine honigartige Masse ab, welche mechanisch herausgefischt werden kann. Beim Auflösen in Chloroform hinterliess dieselbe einen Rückstand, welcher abfiltrirt und in die Schale zurückgegeben wurde. — Wird die Chloroformlösung in gelinder Wärme eingedunstet, so hinterbleibt ein syrupöser Rückstand, der beim Reiben krystallinisch erstarrt. Die so erhaltene Substanz scheint Krystallchloroform zu enthalten, da die feste, auf Thon an der Luft getrocknete Masse beim Einstellen in den Exsiccator unter Chloroformabgabe weich wird. Sie wurde nicht weiter untersucht, sondern gleich in wenig heissem Aceton gelöst, welcher beim Erkalten prachtvolle, bis fünf Millimeter grosse Krystalle absonderte, welche glatt bei 86—87° unter Aufschäumen schmelzen. — Dieselben sind chlorfrei, enthalten aber ein Molekül Aceton, welches bei 60—65° noch nicht entweicht, da die Krystalle bei dieser Temperatur keinen Gewichtsverlust erleiden. Zum Nachweis des Acetons wurde die Verbindung in einem Luftstrome im kochenden Wasserbad eingeschmolzen und das entweichende Aceton in Wasser eingeleitet. In der wässrigen Lösung liess sich dasselbe durch die Jodoformprobe und die Indigoreaction leicht nachweisen. Der Gewichtsverlust beträgt nach etwa halbstündigem Trocknen bei 100° nur circa 7 pCt., während die Theorie 10.7 pCt. erfordert. Um die letzten Antheile des Acetons aus der sehr zähen, geschmolzenen Masse auszutreiben, empfiehlt es sich, letztere öfter umzurühren; aber auch dabei wurden in drei Versuchen nur 10.1, 9.2 und 9.55 pCt. Gewichtsverlust festgestellt. Der Rückstand, welcher keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt, lässt sich durch Auflösen in Aceton sofort wieder zur Krystallisation bringen. Von drei Analysen, welche mit verschiedenen Präparaten ausgeführt wurden, ergab nur eine scharf stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{39}NO_8$.

Procente: C 62.37, H 8.10

Gef. » » 61.60, 62.12, 61.83, » 8.8, 8.28, 7.77.

Von der Acetonverbindung wurden zwei Präparate verschiedener Darstellung analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{39}NO_8 + C_3H_6O$.

Procente: C 62.33, H 8.34.

Gef. » » 61.98, 62.25, » 8.75, 8.73.

Ber. Procente: $4(OCH_3)$ 23.00.

Gef. » » 22.20, 21.98.

Hrn. Privatdocent Dr. Hermann Traube verdanken wir folgende Mittheilung:

Krystallform: Rhombisch-hemiëdrisch.

$a : b : c = 0.95462 : 1 : 1.37350$.

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

	Gemessen	Berechnet
$110 : 1\bar{1}0$	79° 29′	—
$001 : 101$	55° 12′	—
$101 : 10\bar{1}$	69° 30′	69° 36′
$1\bar{1}0 : 1\bar{1}1$	28° —	28° 4′
$1\bar{1}1 : 001$	61° 30′	61° 56′
$1\bar{1}1 : 101$	34° —	34° 20′ 38″
$101 : 110$	50° 12′	49° 19′ 17″

Die schwach gelblichen bis schwach bräunlichen, durchsichtigen Krystalle sind oft nach der Basis tafelförmig, bisweilen stark verzerrt. Die Pyramide tritt stets als Sphenoïd ($1\bar{1}1$) auf. Da die Krystallflächen meist matt und stark angeätzt sind, konnten zum Theil nur approximative Messungen ausgeführt werden, die von den berechneten Werthen stark abweichen. Ebene der optischen Axen ist bc, c erste Mittellinie, positive Doppelbrechung.

Die Krystalle lösen sich beim Erwärmen mit Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit, welche Fehling'sche Lösung nicht reducirt und beim Verdunsten einen amorphen Firniss hinterlässt. Die Darstellung krystallisisirter Salze ist uns nicht gelungen.

Die alkalische Lösung (B), aus welcher das ψ-Aconin entfernt worden ist, wird weiter eingetrocknet, mit Chloroform erschöpft, welches noch etwas Base aufnimmt, dann in Wasser gelöst und schwefelsauer gemacht. Beim Ausschütteln mit Aether gehen reichliche Mengen von Veratrumsäure (Schmp. 179°) in denselben. Bei einem Versuch wurden 25 pCt. gewonnen, während theoretisch 28.2 pCt. entstehen sollen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_4$.

Procente: C 59.34, H 5.5.

Gef. » » 59.64, » 5.58.

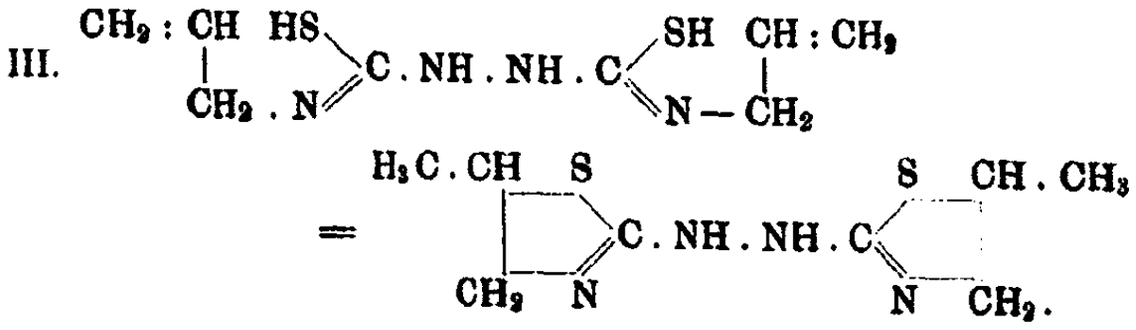
149. Martin Freund und R. L. Heilbrun: Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazo-di-carbonthioallylamid.

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Im Anschluss an die Versuche von M. Freund und H. Imgart[1]) haben wir die Einwirkung von Salzsäure auf den aus Hydrazin und Allylsenföl entstehenden Harnstoff studirt. Dabei vollziehen sich drei Reactionen nebeneinander.

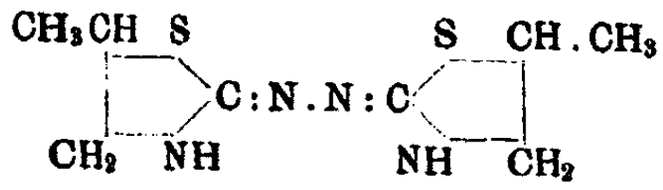
I. $$\begin{matrix}NH\text{---------}NH\\ CS.NH.C_3H_5\quad CS.NH.C_3H_5\end{matrix} = C_3H_5NH_2 + \begin{matrix}HN\text{---------}NH\\ CS.N(C_3H_5).CS.\end{matrix}$$

II. $$\begin{matrix}HN\text{---------}NH\\ CS.NH.(C_3H_5)\quad CS.NH.C_3H_5\end{matrix} = H_2S + \begin{matrix}HN\text{---------}NH\\ CS.N.(C_3H_5).C{:}N.C_3H_5.\end{matrix}$$

III. 

Die erste Verbindung, das Allyldithiourazol, verhält sich in jeder Beziehung ebenso wie die früher untersuchten, analog gebauten Körper. Die aus der zweiten Reaction hervorgehende Substanz, das 1-Allyl-5-allylimido-2-thiourazol, ist auf etwas anderem Wege bereits von Freund und Wischewiansky[2]) gewonnen worden. Die dritte Verbindung verdankt ihre Entstehung einer Umlagerung, wie sie bei ähnlich constituirten Allylharnstoffen schon öfters beobachtet worden ist[3]).

Die Lage der Doppelbindungen hat sich mit Sicherheit nicht ermitteln lassen, so dass man diesem Körper ebensogut die Formel



zuertheilen könnte. In Anlehnung an die von Gabriel und seinen Schülern gebrauchte Nomenclatur haben wir der Substanz den Namen »Dipropylen-pseudo-hydrazo-di-carbonthioamid« beigelegt.

---

[1]) Diese Berichte 28, 946. [2]) Diese Berichte 26, 2878.

[3]) Gabriel, diese Berichte 22, 2984; Avenarius, diese Berichte 24, 259.

Allyldithiourazol, $C_5H_7N_3S_2$.

Kocht man Hydrazo-di-carbonthioallylamid mit etwa der fünffachen Menge Salzsäure (1.19 spec. Gew.), so tritt bald Lösung ein. Nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser scheidet sich beim Stehen das Allyldithiourazol ab, während die beiden anderen Körper, welche basische Eigenschaften besitzen, in der sauren Lösung verbleiben.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmilzt der Körper bei 136—137°.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3S_2$.

Procente: C 34.68, H 4.05, N 24.28, S 36.99.
Gef. » » 34.35, » 4.4, » 23.85, » 37.80.

Das Allyldithiourazol ist dimorph; zuweilen erhält man aus alkoholischer Lösung grosse, rhomboëdrisch erscheinende Krystalle, zumeist aber lange Nadeln. Die Ausbeute beträgt nur etwa 15 pCt. des Ausgangsmaterials. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen käsigen, weissen Niederschlag, welcher in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_5H_5N_3S_2Ag_2$.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_3S_2Ag_2$.

Procente: Ag 55.81.
Gef. » » 55.22.

Methylderivat, $C_5H_6(CH_3)N_3S_2$.

Trotz mannigfacher Versuche, zwei Methylgruppen in das Allyldithiourazol einzuführen, wurde stets nur ein Monomethylderivat erhalten. Dasselbe lässt sich aus dem eben beschriebenen Silbersalz darstellen, wird aber leichter direct aus dem Urazol mittels Jodmethyl und Natriumäthylat gewonnen, wobei sich stets dasselbe Product bildet, gleichgiltig, ob man ein oder zwei Moleküle des Aethylats auf ein Molekül des Urazols in Anwendung bringt.

2 g des Urazols werden in alkoholischer Lösung mit 6.3 ccm einer Natriumäthylatlösung, welche im Cubikcentimeter 0.02 g Natrium enthält, und einem Ueberschuss von Jodmethyl etwa 20 Minuten gekocht. Der Verdunstungs-Rückstand wird mit Wasser behandelt, das ungelöst bleibende Oel in Aether geschüttelt, welcher Krystalle hinterlässt, die aus verdünntem Alkohol in platten Säulen vom Schmp. 68—70° herauskommen.

Analyse: Ber. für $C_6H_9N_3S_2$ [1]).

Procente: C 38.50, H 4.81, N 22.4, S 34.32.
Gef. » » 38.11, » 4.98, » 21.7, » 34.61.

[1]) Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz erst im Rohr oxydirt, der Rohrinhalt eingedampft, mit Potasche übersättigt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Soda und chlorsaurem Kali verschmolzen; vergl. Gabriel, diese Berichte 22, 1154.

Die Verbindung ist eine Base und liefert ein Chlorhydrat, welches aus alkoholischer Lösung durch Aetherzusatz in filzigen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 159—161° abgeschieden wird.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_3S_2.HCl$ [1]).

Procente: C 32.21, H 4.47, N 18.8, S 28.64, Cl 15.88.
Gef. » » 32.04, » 4.72, » 19.39, » 29.34, » 16.11.

Die Base wird durch einstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 110° nicht zersetzt; wird sie mit Kaliumhydrat zusammengeschmolzen, so tritt nach dem Ansäuern der Schmelze Mercaptangeruch auf.

Diacetylverbindung, $C_5H_5(C_2H_3O)_2N_3S_2$.

Das Allyldithiourazol giebt bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine Lösung, die alsbald zu einem Brei gelber Krystalle erstarrt. Dieselben wurden auf Thon getrocknet, dann mit wenig Sodalösung verrieben, um sie von etwa noch beigemengtem Ausgangsmaterial wie auch von kleinen Mengen des weiter unten beschriebenen Monoacetylderivates zu befreien, und wiederum auf Thon getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3S_2O_2$.

Procente: C 42.02, H 4.28, N 16.34, S 24.9.
Gef. » » 41.96, » 4.31, » 16.28, » 24.74.

Der Körper bildet gelbe Blättchen, Schmp. 94.5°, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Benzol auflösen. Dabei findet aber bereits partielle Bildung der Monoacetylverbindung statt, welche auch durch Erhitzen mit Eisessig sowie beim Kochen mit Wasser entsteht. Auf letzterem Wege ist sie am besten zu erhalten. Die

Monoacetylverbindung, $C_5H_6(C_2H_3O)N_3S_2$

schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 176—177°; sie ist in Soda leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3S_2O$.

Procente: C 37.09, H 4.19, N 19.53, S 29.77.
Gef. » » 38.56, » 4.44, » 19.00, » 28.83.

Azoverbindung (?), $C_5H_5N_3S_2$ [2]).

Die alkoholische Lösung des Allyldithiourazols liefert, wenn sie mit Wasserstoffsuperoxyd eingedampft wird, einen um 2 Wasserstoff-

---

[1]) Siehe die Note auf Seite 860.

[2]) Ich möchte an dieser Stelle eine Molekulargewichtsbestimmung nachtragen, welche nach Beckmann's Siedeverfahren mit der äthylirten Azoverbindung (diese Berichte 28, 953) vom Schmp. 198° ausgeführt wurde. Als Lösungsmittel diente Eisessig.

Ber. für $C_4H_5N_3S_2$.

Mol.-Gew. 159.
Gef. » 175.

atome ärmeren Körper, der, einmal aus Alkohol krystallisirt, bei 166—167° schmilzt. Er ist auch in Aether und Benzol löslich, in Wasser dagegen nicht.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_3S_2$.

Procente: C 35.09, H 2.92, N 24.56, S 37.43.
Gef. » » 34.83, » 3.73, » 23.81, » 37.66.

Di-Propylen-Ψ-hydrazo-di-carbonthioamid, $C_8H_{14}N_4S_2$.

Das bei der Darstellung des Allyldithiourazols erhaltene, salzsaure Filtrat wird mit Soda beinahe neutralisirt, wenn nöthig filtrirt und dann durch einen Ueberschuss von Soda ausgefällt. Der Niederschlag wird mehrere Male aus heissem Alkohol krystallisirt, wobei die oben genannte, ziemlich schwer lösliche Base sich rein abscheidet, während das in geringer Menge vorhandene, leicht lösliche 1-Allyl-5-allylimido-2-thiourazol in die Mutterlauge geht.

Die neue Verbindung ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei 196—197°. Sie krystallisirt meist in feinen Nadeln, welche strahlenartig gruppirt sind. Diesen Nadeln sind häufig compacte, von vielen Flächen begrenzte Krystalle beigemischt. Trennt man beide Modificationen durch mechanische Auslese von einander, so scheiden sich, wenn man die vielflächigen Krystalle in Lösung bringt und mit einigen Nadeln impft, nur Nadeln ab. Die Ueberführung der Nadeln in die compacten Krystalle gelingt ebenfalls, aber schwerer.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_4S_2$.

Procente: C 42.6, H 5.58, N 23.7, S 27.26.
Gef. » » 41.96, » 6.16, » 24.1, » 27.9.

Die Ausbeute an dieser Base beträgt gegen 50 pCt. des angewandten Harnstoffes.

Versuche, durch Oxydation der Verbindung zwei Wasserstoffatome zu entziehen, gaben kein Resultat.

Das Chlorhydrat der Base bildet Nadeln vom Schmp. 216 bis 217°, welche in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_4S_2 . 2HCl$.

Procente: Cl 23.5.
Gef. » » 23.5.

Das daraus bereitete Platinsalz zersetzt sich gegen 240°. (Gef. 30.27 pCt. Platin.) Das

Acetylderivat, $C_8H_{12}(C_2H_3O)_2N_4S_2$

wird durch halbstündiges Kochen der Base mit Essiganhydrid und Natriumacetat gewonnen. Aus Eisessig krystallisirt, schmilzt es bei 242°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}N_4S_2O_2$.

Procente: N 17.83. S 20.38.
Gef. » » 18.11, » 20.97.

Methylderivat, $C_8H_{12}(CH_3)_2N_4S_2$.

3 g Basis wurden mit Methylalkohol und einem Ueberschuss von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr während 1½ Stunden auf 100° erhitzt. Die entstandene Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und schliesslich im Vacuumexsiccator zu einem Syrup concentrirt, der nicht krystallisiren wollte. Aus der wässrigen Lösung des Syrups schied concentrirte Natronlauge eine ölige Basis in dicken Tropfen ab.

Letztere wurden in Aether aufgenommen, der beim Verdunsten eine syrupdicke Masse hinterlässt. Dieselbe wurde im Schiffchen in vacuo getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N_4S_2$.

Proc.: C 46.5, H 6.98, N 21.7, S 24.8.

Gef. » » 45.58, » 7.06, » 21.5, » 24.26.

Nitrosoderivat, $C_8H_{12}(NO)_2N_4S_2$.

Wird das Chlorhydrat der Base unter guter Kühlung mit Nitrit behandelt, so fällt eine gelbe, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Nitrosoverbindung, welche gegen 110° zusammensintert und sich dann bis zu 170° langsam zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_6S_2O_2$.

Procente: N 29.16, S 22.22.

Gef. » » 28.73, » 22.53.

---

150. Eug. Bamberger und Maja Knecht: Ueber die Reduction der Nitro- zur Hydroxylamingruppe.

[V. Mittheilung über Hydroxylamine von E. Bamberger.]

(Eingeg. am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die ähnlich betitelte Notiz von H. Wislicenus [1]) veranlasst uns zu der Mittheilung, dass wir schon im vergangenen Sommer bemüht waren, die zur Verwandlung von Nitro- in Hydroxylaminverbindungen bisher ausschliesslich benutzte Zinkstaubmethode durch ein besseres Verfahren zu ersetzen. Nach längerem Probiren fanden wir in der gemeinsamen Anwendung von Zinkamalgam und Aluminiumsulfat ein öfters erfolgreich anwendbares Mittel, welchem die von Wislicenus mit Recht gerügte Launenhaftigkeit [2]) der Zinkstaubmethode nicht zum

---

[1]) Diese Berichte 29, 494.

[2]) Die man zwar bei Anwendung von Zinkstaub und Wasser kaum, aber empfindet, wenn man die Wohl'sche Modification (Zusatz von Alkohol und Chlorcalcium) benutzt. Es ist übrigens im hiesigen Laboratorium (vielleicht wegen der Zinkqualität), niemals gelungen, auch nur annähernd die von

Vorwurf gemacht werden kann. Aus Nitrobenzol (welches als Beispiel angeführt sei) erhielten wir nach folgender Vorschrift 85 pCt. der theoretischen Ausbeute an ohne weiteres reinem Phenylhydroxylamin:

5 g, in 50 ccm Alkohol (95 pCt.) befindlich, wurden mit einer Lösung von 12 g käuflichem Aluminiumsulfat in 100 g Wasser, dann mit 250 g fünfprocentigem Zinkamalgam versetzt und zwei Stunden kräftig durchgeschüttelt, indem man durch zeitweises Einstellen in Eiswasser dafür sorgte, dass die Temperatur nicht viel über 5° stieg. Die von dem (mit verdünntem Alkohol ausgewaschenen) Zinkhydroxydschlamm rasch auf einer Nutsche abgesaugte Flüssigkeit wurde sofort durch flottes Abdestilliren von Alkohol befreit, nach dem Erkalten mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert; als Aetherrückstand hinterbleibt *p*-Phenylhydroxylamin, welches nach dem Abwaschen mit etwas Petroläther tadellos weiss und so rein ist (Schmp. 80°), dass es nicht umkrystallisirt zu werden braucht. Gewicht = 3.8 g.

Auch zur Ueberführung von Para- und Metabromnitrobenzol in die entsprechenden Hydroxylamine — weisse, atlasglänzende Blätter von den respectiven Schmp. 89° [1]) und 66° — hat sich Zinkamalgam und Aluminiumsulfat, in diesen Fällen durch Erwärmen unterstützt, als vortheilhaft erwiesen; zur Darstellung von *p*-Chlorphenylhydroxylamin (Schmp. 87.5°) ist es ebenfalls empfehlenswerth.

Ohne die Ueberlegenheit des mir aus eigener Anschauung noch nicht bekannten Aluminiumamalgamverfahrens irgendwie bestreiten zu wollen, bemerke ich doch mit Bezug auf die Schlussworte von Wislicenus, dass es auch bisher an einem »sicheren und bequemen Weg« zur Darstellung von Hydroxylaminen aus Nitrokörpern nicht gefehlt hat. In meinem Laboratorium sind bereits eine grössere Zahl solcher Körper mittels Zinkstaub resp. Zinkamalgam auf recht billige und mühelose Weise hergestellt worden.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

Wohl angegebene Phenylhydroxylaminausbeute zu erzielen. Durchschnittlich wurden nicht mehr als etwa 35 pCt. erhalten; das Maximum war 50 pCt. Nach meiner Methode (Zinkstaub und Wasser) hatte ich 57 pCt. erzielt.

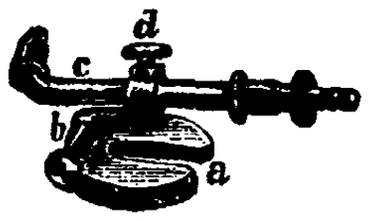
[1]) Man erhält 68 pCt. der theoretischen Menge *p*-Bromphenylhydroxylamin.

151. R. Dierbach: Ein neuer Bunsenbrenner.

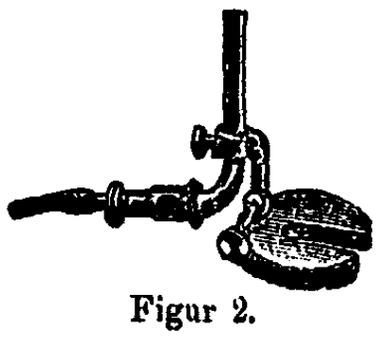
(Eingegangen am 26. März.)

Die constructiven Variationen des allbekannten Bunsenbrenners sind sehr mannigfach und dennoch glaube ich, dass die vorliegende Construction so wesentlich von allen bisherigen Modellen abweicht, um einer kurzen Besprechung in »*diesen Berichten*« werth zu sein; ist doch der Bunsenbrenner einer der unentbehrlichsten Apparate des Chemikers und seine Umgestaltung zur erweiterten Anwendbarkeit sicherlich Vielen willkommen.

Der dem gewöhnlichen Bunsenbrenner anhaftende Mangel der freien Beweglichkeit der Brennerröhre, welcher nicht gestattet, der Heizflamme diejenige Richtung zu geben, die oft und für viele Arbeiten wünschenswerth ist, ist in der neuen Construction gänzlich beseitigt und mit einer nach Belieben zu erreichenden Verkürzung der Brennerhöhe vereinigt, wodurch es erreicht ist, den Brenner auch unter sehr niedrig stehende Apparate hinunter zu stellen.



Figur 1.


Figur 2.


Figur 3.

Mein Brenner besteht im Wesentlichen aus einem rechtwinklig gebogenen Mischungsrohr für Gas und Luft. Dessen längerer Schenkel c wird von einem Ringe d so gehalten, dass er in diesem drehbar und verschiebbar ist. Eine Schraube gestattet das Festhalten in jeder Lage. Dann ist der Ring d mittels einer hervorspringenden Zunge drehbar um die Axe eines arretirbaren Scharnieres, welches auf dem tellerförmigen Fusse des Brenners befestigt ist. Somit kann das Gasmischungsrohr in jede Lage gebracht werden, welche die Resultante der drei genannten Bewegungsrichtungen ist.

Ferner gestattet ein anschraubbares Schlauchverbindungsstück die Durchströmung des Gasgemisches in beiden Richtungen des Knierohres, indem das Gas zu dem längeren Schenkel ein- und dem kürzeren austritt, resp. zu dem kürzeren ein- und dem längeren austritt (S. Fig. 1 u. 2).

Durch Combinirung dieser Umkehrung der Functionsrichtung mit der Beweglichkeit der Brennerröhre lässt sich die Flamme des Brenners, wie aus den Abbildungen hervorgeht, in jede gewünschte Lage bringen: vertical nach oben und unten, horizontal und schräg, und gestattet es gleichzeitig, dass der Brenner selbst nicht unter, sondern neben dem zu heizenden Apparat steht.

152. R. Stoermer und W. Pogge: Ueber disubstituirte Amidoacetone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. April.)

Die von dem Einen von uns und O. Dzimski[1]) angestellten Untersuchungen über disubstituirte Amidoacetone, welche sich im Wesentlichen auf das Dimethyl- und Diäthylamidoaceton erstreckten, wurde von uns mit den höheren Homologen derselben Reihe weiter fortgesetzt. Es wurden dabei verwandt das Di-*n*-propylamin, das Diisobutylamin und das Diisoamylamin, die von den höheren secundären Aminen am leichtesten zugänglich sind. Die Darstellung war im Allgemeinen dieselbe, wie früher angegeben, nur wurde das Reactionsproduct zwischen Chloraceton und secundärem Amin direct mit Wasserdampf destillirt, nachdem die Hauptmenge des ausgeschiedenen salzsauren secundären Amins abgesogen und mit Aether gewaschen war. Es wurde so das umständliche Ausfrieren des salzsauren Salzes umgangen, von dem die neue tertiäre Base immer eine reichliche Menge gelöst enthält. Schon einmalige Destillation im Dampfstrom lieferte fast reines Dialkylamidoaceton, das dann wie gewöhnlich abgeschieden, ausgeäthert und fractionirt wurde.

Die neu erhaltenen Verbindungen zeigen im Wesentlichen dieselben Eigenschaften, wie die Dimethyl- und Diäthylverbindung, vereinigen also in sich den Charakter eines tertiären Amins und eines Ketons und liefern demgemäss leicht beiderlei Derivate. Das Diamylamidoaceton liefert kein Platin- und Goldsalz, sondern reducirt die Lösungen der Chloride.

Alle bisher dargestellten Dialkylamidoacetone zeigen in ihren physikalischen Eigenschaften schöne Regelmässigkeiten; die Siedepunkte steigen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, anfangs um gleiche Intervalle, später bei den höheren Homologen um geringere, weil in diesen nicht Alkyle mit normaler Kohlenstoffkette vorhanden sind. Die Löslichkeit der Basen sowie der salzsauren Salze in Wasser nimmt constant ab, so dass die Diamylverbindung kaum noch, das salzsaure Salz relativ schwer löslich ist. Die Schmelzpunkte der Jodmethylate, salzsauren Salze und Semicarbazone steigen mit höherem Kohlenstoffgehalt, soweit sie sich bei den hygroskopischen Eigenschaften einzelner bestimmen liessen. Die Oxime und Goldsalze sind bei den niederen Homologen fest, bei den höheren Homologen Oele, zuletzt wieder krystallisirte Körper, die Phenylhydrazone sind alle Oele, die nicht krystallisirt erhalten werden können. Merkwürdig ist

---

[1]) Diese Berichte 28, 2220. Dort ist auf S. 2221 ein sinnentstellender Druckfehler stehen geblieben, Zeile 13 von unten muss es heissen: »inneres Salz, nicht »isomeres.«

der Schmelzpunkt der Platinsalze, der bei sämmtlichen dargestellten Verbindungen bei 176° liegt und nur ganz wenig nach oben oder unten schwankt.

Da nach A. W. v. Hofmann [1]) quaternüre Ammoniumhydroxyde mit gemischten Radicalen sich beim Erhitzen so zersetzen, dass einer der höheren Kohlenwasserstoffreste in Form eines Alkylens aus dem System abgespalten wird, während eine Methylgruppe immer am Stickstoff haften bleibt, so war auch hier zu erwarten, dass aus den Jodmethylaten nach Entjodung durch Silberoxyd bei der Destillation sich tertiäre Basen bilden würden, welche ausser dem Acetonrest zwei verschiedene Alkyle am Stickstoff trügen. Wir haben so das Methylpropyl-, Methylbutyl- und Methylamylamidoaceton erhalten. Speciell bei letzterem haben wir die Bildung des Alkylens durch sein Bromid nachgewiesen und durch weitere Jodmethylirung, Entjodung und Destillation das schon bekannte Dimethylamidoaceton vom Sdp. 123° erhalten.

Die so erhaltenen Verbindungen waren in ihrem Verhalten denjenigen mit gleichen Substituenten ähnlich, nur lagen naturgemäss die Siedepunkte niedriger. Doch zeigten diese unter sich regelmässige Zunahme, während andrerseits hier der Schmelzpunkt der Platinsalze mit der Zunahme des Molekulargewichts regelmässig fiel. Der Geruch der Dialkylamidoacetone ist bei den niederen Homologen nicht unangenehm ätherisch und basisch, bei den höheren äusserst widerwärtig und scharf.

Dipropylamidoaceton, $(n\text{-}C_3H_7)_2 . N . CH_2 . CO . CH_3$.

2 Mol. Dipropylamin (50 g) werden mit dem gleichen Volum Aether verdünnt und nun 1 Mol. Chloraceton (21.7 g) langsam hinzugefügt. Die Einwirkung ist viel weniger heftig, wie bei den niederen Homologen und das Gemisch muss noch einige Zeit bis zum Verschwinden des stechenden Geruches des Chloracetons auf dem Wasserbade erwärmt werden. Man saugt den dicken Brei des salzsauren secundären Amins ab, wäscht mit Aether nach und destillirt das gesammte Filtrat mit Wasserdampf. Nachdem das Destillat mit concentrirter Kalilauge stark alkalisch gemacht ist, hebt man die ätherische Schicht ab, trocknet mit Kaliumcarbonat und fractionirt. Bei 188° C. geht die neue Base über: sie ist frisch destillirt gelblich gefärbt und wird nach einiger Zeit braun. Ihr Geruch ist stark kratzend und basisch, sie löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether, relativ schwer in Wasser, reducirt Fehling'sche Lösung und Silberlösung schon in der Kälte, stark beim Erwärmen. Ausbeute 88 pCt. der berechneten Menge.

[1]) Diese Berichte 14, 494.

Spec. Gew. = 0.8337 bei 14 °C.

Analyse: Ber. für $C_9H_{19}NO$.

Procente: C 68.75, H 12.12, N 8.94.

Gef. » » 68.60, » 12.33, » 8.85.

Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von trockner gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base und fällt in weissen Flocken aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse glänzende Blättchen liefern.

Es ist etwas hygroskopisch.

Analyse: Ber. für $C_9H_{20}NOCl$.

Procente: Cl 18.31.

Gef. » » 18.49.

Das Platindoppelsalz entsteht als fein krystallinischer Niederschlag und bildet aus Alkohol umkrystallisirt breite rothbraune Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

Schmp. 175—176° C.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Procente: Pt 26.89.

Gef. » » 26.96.

Das Golddoppelsalz fällt als öliger Niederschlag, der schnell fest wird und dann kleine goldgelbe Blättchen bildet, die bald unansehnlich werden. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, etwas in Aether.

Schmp. 95—96° C.

Analyse: Ber. für $C_9H_{19}NO.HCl.AuCl_3$.

Procente: Au 37.60.

Gef. » » 37.76.

Das Jodmethylat entsteht mit grosser Leichtigkeit beim Zusammenbringen der Componenten. Es wird sofort fest und krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 234° C.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{22}NO.J$.

Procente: J 42.42,

Gef. » » 42.30.

Das Oxim $(C_3H_7)_2N.CH_2.C(:N.OH).CH_3$ entsteht leicht nach der gewöhnlichen Methode. Es scheidet sich als Oel ab, das auf der Oberfläche schwimmt und auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen ist. Die Analyse wurde mit dem exsiccatortrockenen Oele ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{20}N_2O$.

Procente: N 16.31.

Gef. » » 16.49.

Das Hydrazon entsteht leicht aus der Base und essigsaurem Phenylhydrazin, kann aber nur als Oel erhalten werden, das nicht fest wird.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{25}N_3$.

Procente: N 17.04.

Gef. » » 16.84.

Besser zur Charakterisirung dieser Basen eignet sich das Semicarbazid, mit dem in jedem Falle feste und krystallisirte Körper erhalten werden. Man versetzt die Lösung des salzsauren Semicarbazids mit essigsaurem Natrium, fügt die Base hinzu und erwärmt einige Zeit. Auf Zusatz von Natronlauge fällt dann, falls man nicht zuviel Base angewandt hat, das Semicarbazon in weissen Flocken aus. Das Semicarbazon des Dipropylamidoacetons löst sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser und liefert, daraus umkrystallisirt, ein mikrokrystallinisches Pulver vom Schmp. 110° C.

Analyse: Ber. für $(C_3H_7)_2N.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$.

Procente: N 26.24.

Gef. » » 26.40.

Methylpropylamidoaceton, $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}>N.CH_2.CO.CH_3$.

Diese Base, die sonst nur aus dem bisher noch unbekannten Methylpropylamin zu erhalten wäre, dessen Darstellung übrigens im hiesigen Laboratorium Hr. stud. Frhr. von Lepel übernommen hat, haben wir erhalten durch Verdrängung einer Propylgruppe durch Methyl nach der Hofmann'schen Methode. Wir haben es aber zweckmässig gefunden, das Jodmethylat in alkoholischer Lösung durch Silberoxyd zu entjoden und diese alkoholische Lösung des Ammoniumhydroxydes der Destillation zu unterwerfen, weil einerseits das sehr lästige Schäumen verringert wird, andrerseits sich so die Ausbeute steigern lässt. Das Methylpropylamidoaceton geht theilweise schon mit dem Alkohol über. Ist alles überdestillirt, so neutralisirt man das basische Destillat mit Salzsäure, verdunstet den Alkohol, und zieht die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base mit Aether aus. Nach dem Uebertreiben des Aethers siedet die Base glatt bei 129° C. Sie besitzt einen stark basischen, an Pfefferminze erinnernden Geruch, ist mischbar mit Alkohol und Aether und ziemlich löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_7H_{15}NO$.

Procente: C 65.09, H 11.65, N 10.88.

Gef. » » 65.03, » 11.69, » 10.79.

Das Platindoppelsalz bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt schöne rothbraune Nadeln, welche in Alkohol leicht, in Wasser schwer, in Aether unlöslich sind. Schmp. 169—170° C.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Procente: Pt 29.13.

Gef. » » 29.23.

Diisobutylamidoaceton, $(C_4H_9)_2N.CH_2.CO.CH_3$.

Die Darstellung dieser Base ist die gleiche wie die der Dipropylverbindung, man wendet jedoch zweckmässig nur die Hälfte Aether zur Verdünnung des sec. Amins an, da das Chloraceton schon beträchtlich weniger energisch reagirt. Der Siedepunkt liegt bei

206—207° C. Frisch destillirt ist die Base fast farblos, bei längerem Aufbewahren färbt sie sich gelb, jedoch lange nicht in dem Maasse, wie die niederen Homologen. Sie löst sich in Alkohol und Aether leicht, schwer in Wasser, besitzt einen höchst unangenehmen Geruch und stark reducirende Eigenschaften. Ausbeute etwa 90 pCt. der berechneten Menge. Spec. Gew. 0.8735 bei 17° C.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{23}NO$.

Procente: C 71.31, H 12.46, N 7.59.
Gef. » » 71.13, » 12.59, » 8.01.

Das Platinsalz erhält man aus Alkohol krystallisirt, als feines gelbbraunes Krystallmehl, löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Schmp. 176—177°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{23}NO . HCl)_2 . PtCl_4$

Procente: Pt 24.96.
Gef. » » 24.87.

Das Golddoppelsalz fällt zuerst als Oel, wird aber schnell fest und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in breiten gelben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Schmp. 145° C.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{23}NO . HAuCl_4$.

Procente: Au 37.54.
Gef. » » 37.68.

Das salzsaure Salz entsteht beim Versetzen der Base mit concentrirter Salzsäure als dicker Krystallbrei unter starker Erwärmung. Löst man denselben in Wasser und leitet gasförmige Salzsäure ein, so fällt das Salz in schönen weissen Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Salzsäure, und ist nicht mehr hygroskopisch. Schmp. 276° C.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{23}NO . HCl$.

Procente: Cl 16.00.
Gef. » » 15.95.

Die Halogenbestimmung aller dieser Salze lässt sich, soweit sie nicht mehr hygroskopisch sind, sehr leicht durch Titration mit $^1/_{10}$ normaler Silberlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator erreichen.

Das bromwasserstoffsaure Salz wird gleichfalls beim Versetzen der Base mit concentrirter wässriger Bromwassersäure als Krystallbrei erhalten und kann auf gleiche Weise umkrystallisirt werden. Aus verdünntem Alkohol fällt das Salz in weissen glänzenden Blättern aus. Leicht löslich in Wasser. Schmp. 279°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{23}NO . HBr$.

Procente: Br 30.07.
Gef. » » 30.37.

Das jodwasserstoffsaure Salz wird auf dieselbe Weise erhalten, und wird, wenn es durch ausgeschiedenes Jod gefärbt ist, aus ver-

dünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse glänzende Schuppen, leicht löslich in Wasser, nicht hygroskopisch. Schmp. 281° C.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{23}NO.HJ$.

Procente: J 40.53.

Gef. » » 40.64.

Das Jodmethylat bildet sich mit grosser Energie beim directen Zusammenbringen der Componenten unter Wärmeentwicklung. Es wird nach wenigen Augenblicken fest, indem es in glänzenden kleinen Krystallen anschiesst. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 288°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{26}NOJ$.

Procente: J 40.02.

Gef. » » 39.92.

Das Oxim und Phenylhydrazon lassen sich in festem Zustande nicht erhalten und sind daher nicht analysirt worden.

Das Semicarbazon entsteht in gleicher Weise wie das des Dipropylamidoacetons und scheidet sich aus der alkalischen Lösung als weisser voluminöser Niederschlag ab, welcher beim Umkrystallisiren ein mehr oder weniger mikrokrystallinisches Pulver liefert. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas in Benzol, Petroläther und Aceton, schwer in Wasser. Schmp. 132°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{22}N_4O$.

Procente: N 23.20.

Gef. » » 23.40.

Methylbutylamidoaceton, $\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}>N.CH_2.CO.CH_3$.

Auch diese Base wurde wie die Methylpropylverbindung durch Spaltung des entsprechenden Ammoniumhydroxydes gewonnen. Sie siedet bei 154—155°, mischt sich mit Alkohol, Aether und ist schwer löslich in Wasser. Ihr Geruch ist weniger unangenehm wie die Dibutylverbindung.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}NO$.

Procente: N 9.82.

Gef. » » 10.09.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in feinen rothbraunen Nadeln, welche sich etwas in Wasser, leichter in Alkohol lösen. Schmp. 149—150°.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{17}NO.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: N 27.96.

Gef. » » 28.21.

Diisoamylamidoaceton, $(C_5H_{11})_2N.CH_2.CO.CH_3$.

Die Darstellung ist die gleiche wie bei den vorher beschriebenen Verbindungen. Das Monochloraceton reagirt noch viel weniger ener-

gisch mit Diamylamin wie mit dem niederen Homologen, sodass man zur Verdünnung noch weniger Aether braucht. Es ist indessen nicht rathsam, denselben ganz fortzulassen, da sich dann eine feste, unbewegliche Krystallmasse bildet, welche die völlige Umsetzung erschwert. Das Diamylamidoaceton ist frisch destillirt farblos, färbt sich allmählich aber gelb bis braun. Sdp. 219—220°.

Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei den niederen Homologen, nur in Wasser ist die Base schwer löslich. Ihr spec. Gew. ist 0.8911 bei 17° C. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der berechneten. Die Base wirkt nicht nur stark reducirend auf Fehling'sche Lösung und Silberlösung, sondern auch auf Gold- und Platinchlorid, so dass hiervon Doppelsalze nicht erhalten werden konnten, trotz verschiedentlich variirter Versuche.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{27}NO$.
Procente: C 73.20, H 12.70, N 6.59.
Gef. » » 74.11, » 12.88, » 6.67.

Das salzsaure Salz entsteht hier schon durch verdünnte Salzsäure als dicker Krystallbrei. Aus Salzsäure krystallisirt erhält man schöne weisse glänzende Blättchen, die verhältnissmässig schwer in Wasser, dagegen leichter in Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt über 290° C. und wurde nicht genau bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{27}NO.HCl$.
Procente: Cl 14.23.
Gef. » » 14.41.

Das bromwasserstoffsaure und jodwasserstoffsaure Salz entstehen wie das obige. Sie bilden aus Alkohol krystallisirt glänzende weisse Schuppen, löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Schmp. über 290° C.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{27}NO.HBr$.
Procente: Br 27.21.
Gef. » » 27.51.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{27}NO.HJ$.
Procente: J 37.24.
Gef. » » 37.01.

Das Jodmethylat bildet sich unter Wärmeentwicklung und wird schnell fest. Kleine weisse glänzende Schuppen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt über 290° C.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{30}NOJ$.
Procente: J 36.14.
Gef. » » 35.97.

Das Oxim entsteht leicht nach der gewöhnlichen Methode und scheidet sich als gelblicher voluminöser Krystallbrei ab, der aus Alkohol krystallisirt kleine weisse glänzende Blättchen liefert. Löslich in Alkohol, nicht in Aether, schwer in Aceton, Benzol und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{28}N_2O$.

Procente: N 12.32.

Gef. » » 12.37.

Das Phenylhydrazon bildet ein Oel.

Das Semicarbazon entsteht wie das der niederen Homologen, konnte aber auch nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Aus allen Lösungsmitteln resultirte ein mikrokrystallinisches Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, schwer in Wasser, wenig in Ligroïn. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Schmp. 166°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{30}N_4O$.

Procente: N 20.79.

Gef. » » 21.07.

Methyl-*i*-amylamidoaceton, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\!>\!N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$,

entsteht in derselben Weise wie die entsprechenden Propyl- und Butylverbindungen. Wir haben hier das abgespaltene Alkylen besonders nachgewiesen, das in den mit Salzsäure angesäuerten Destillationsproducten des Methyldiamylacetonylammoniumhydroxydes als Oel zurückbleibt und sich als ungesättigter Kohlenwasserstoff durch seine Fähigkeit, Brom zu addiren, zu erkennen giebt. Es wurden ziemlich beträchtliche Mengen Bromwasser entfärbt. Das aus der salzsauren Lösung abgeschiedene Methylamylamidoaceton siedet bei 175—176° und löst sich schwer in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_9H_{19}NO$.

Procente: N 8.94.

Gef. » » 8.86.

Das Platindoppelsalz bildet kleine feine Nadeln, die in Wasser und Alkohol etwas löslich sind. Schmp. 139—140° C.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{19}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: Pt 26.89.

Gef. » » 26.80.

Bei dieser Base wurde der Versuch gemacht, auch den zweiten Amylrest durch ein Methyl zu verdrängen. Das aus dem Jodmethylat durch Entjodung entstehende Ammoniumhydroxyd wurde der Destillation unterworfen, und aus dem angesäuerten, von Kohlenwasserstoff befreiten Destillat die Base abgeschieden. Sie zeigte den bereits für das Dimethylamidoaceton angegebenen Siedepunkt von 123° C.[1]) Das daraus bereitete Platindoppelsalz besass den erforderlichen Schmelzpunkt von 176° C. bei sehr langsamem Erhitzen[2]).

Der Uebersicht wegen fügen wir eine Tabelle mit den wichtigsten physikalischen Constanten der bisher beschriebenen Verbindungen an:

[1]) Diese Berichte 28, 2223. [2]) Diese Berichte 28, 2224.

-Amidoaceton	Siedepunkt	spec. Gew.	Schmp. des Pt-Salzes	Schmp. des Au-Salzes	Schmp. des Jodmethylats	Schmp. des HCl-Salzes	Schmp. des Oxims	Schm des Semicarbazons	Löslichkeit in Wasser
Dimethyl- . .	123° C.	— [1]	176°	145—146°	168°	zerfliesslich	99°	—	mischbar
Diäthyl- . . .	155—156°	— [1]	176°	Oel	hygroskop.	»	49°	—	mischbar
Dipropyl- . .	188°	0.8337 (14°)	175—176°	95—96°	234°	»	Oel	110°	ziemlich schwer
Diisobutyl- . .	206—207°	0.8735 (17°)	176—177°	145°	288°	276°	Oel	132°	schwer
Diisoamyl- . .	219—220°	0.8911 (17°)	—	—	über 290°	über 290°	über 290°	166°	schwer
Methylpropyl- .	129°	— [2]	169—170°	—	—	—	—	—	ziemlich löslich
Methylbutyl- .	154—155°	— [2]	149—150°	—	—	—	—	—	schwer
Methylamyl- .	175—176°	— [2]	139—140°	—	—	—	—	—	schwer
Piperidoaceton.	195—197°	0.9512 (14°)	192—193°	107—108°	126°	zerfliesslich	104—105°	—	mischbar

[1]) Diese Daten sind leider verloren gegangen.

[2]) Bei diesen Verbindungen standen uns zu geringe Substanzmengen zu Gebote, um das spec. Gew. genau bestimmen zu können.

Rostock, den 31. März 1896.

153. R. Gnehm und E. Bänziger: Ueber die bei der Chlorirung von Benzaldehyd auftretenden Producte und einige Derivate derselben [1]).

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Durch Behandlung von Benzaldehyd mit Jod und Antimonpentachlorid [2]) entsteht ein Gemisch verschiedener Verbindungen, in welchem der 2.5-Dichlorbenzaldehyd vorherrscht. Nebenbei treten Producte auf, welche nicht, oder nur ungenügend untersucht sind. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die bei diesem Vorgang sich bildenden Substanzen zu isoliren und durch Ueberführung in Derivate näher zu charakterisiren.

Zu diesem Zweck wurde das nach dem citirten Verfahren bereitete Rohproduct, behufs Scheidung der Aldehyde von Nicht-Aldehyden, der Bisulfitbehandlung und darauf das aus der Bisulfitlösung durch Säuren abgeschiedene Aldehydgemisch der fractionirten Destillation unterworfen.

Eine erste Fraction (bis 231°) liefert ein Gemenge von *o*- und *m*-Monochlorbenzaldehyd; der bei 231—238° übergehende Theil enthält hauptsächlich 2.5-Dichlorbenzaldehyd; in der dritten Fraction findet sich ein zweiter Dichlorbenzaldehyd von der Formel $C_6H_3Cl_2COH$ (COH : Cl : Cl = 1 : 3 : 4); ein offenbar durch die Destillation entstandenes Zersetzungsproduct erwies sich als *s*-Tetrachlorbenzol.

Das Gemenge von *o*- und *m*-Monochlorbenzaldehyd ist als solches durch Ueberführung in die entsprechenden Chlorbenzoësäuren erkannt worden. Durch Trennung gelang es *o*-Monochlorbenzoësäure vom Schmp. 137° neben *m*-Monochlorbenzoësäure (Schmp. 152°) nachzuweisen.

Die aus dem zweiten Dichlorbenzaldehyd durch Oxydation erhaltene Säure hat den Schmp. 203°. Der Chlorgehalt wurde zu 37.00 pCt. Cl bestimmt; berechnet für $C_6H_3Cl_2CHO$: 37.17 pCt. (0.0503 g Substanz gaben 0.0752 g AgCl).

Der bei der Destillation auftretende Nicht-Aldehyd krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 137.5° und enthält 65.30 pCt. bezw. 65.45 pCt. Cl.

Berechnet für $C_6H_2Cl_4$: 65.74 pCt. Cl.

Auch in seinem übrigen Verhalten stimmt der Körper mit *s*-Tetrachlorbenzol überein.

Der Nicht-Aldehyd, der aus dem Rohproduct mit Bisulfitlösung abgeschieden worden, wurde durch Krystallisation und Sublimation in

---

[1]) Ausführlicheres in der Dissertation des Hrn. Bänziger. Zürich 1896.

[2]) R. Gnehm, Amerikanisches Patent No. 315932.

reines Perchlorbenzol, C_6Cl_6, übergeführt (identificirt durch Schmelzpunkt, Chlorgehalt und chemisches Verhalten).

2.5-Dichlorbenzaldehyd liefert folgende Derivate:

2.5-Dichlorbenzaldoxim[1]) bildet glasglänzende Blättchen, die ins asymmetrische Krystallsystem gehören, vom Schmp. 127.5—128°.

2.5-Dichlorbenzaldehydrazon schmilzt bei 104—105°.

2.5-Dichlorbenzylidenanilin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Schmp. 71.5—72°.

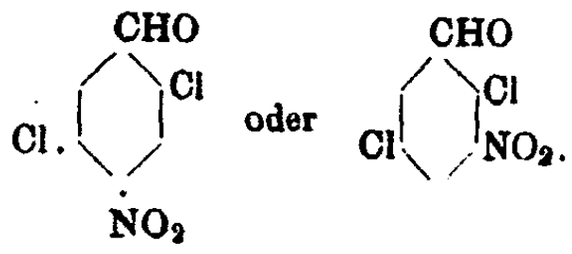
2.5-Dichlorbenzyliden-*p*-phenetidin stellt gelblich gefärbte, lebhaft glänzende, zu Krystallhaufen vereinigte Blättchen, Schmp. 59°, dar.

2.5-Dichlorbenzylidenmethylamin entsteht aus 2.5-Dichlorbenzaldehyd und Methylamin, krystallisirt in prachtvollen, perlmutterglänzenden Nadeln. Schmp. 52°.

Durch Condensation mit Dimethylanilin resultirt die Leukobase eines Farbstoffes, der im Neusolidgrün 3B des Handels vorliegt; aus Benzol krystallisirt sie in glasglänzenden Blättchen, die bei 179° schmelzen.

Der 2.5-Dichlorbenzaldehyd liefert bei der Nitrirung 2 isomere Mononitrodichlorbenzaldehyde, welche durch fractionirte Krystallisation getrennt werden können. Der im Alkohol leichter lösliche Nitrokörper, dessen Constitution noch nicht bestimmt werden konnte, schmilzt bei 66.5°, während der schwerer lösliche, der bereits früher[2]) als *o*-Nitrodichlorbenzaldehyd erkannt worden ist (CHO : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5 : 6), den Schmp. 137° zeigt.

Dem unbekannten Mononitrodichlorbenzaldehyd können folgende Formeln zukommen:



Derselbe lässt sich, wie sein Isomeres[2]), durch Reduction mit Eisensulfat und Ammoniak in den entsprechenden Amidodichlorbenzaldehyd, Schmp. 158—159°, überführen. Versuche, den letzteren zu diazotiren, schlugen fehl.

Vom Mononitrodichlorbenzaldehyd, Schmp. 66.5 — 67°, wurden folgende Derivate dargestellt:

Das Oxim; es bildet lange, weisse Nadeln, die bei 93° schmelzen Mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazon als haarfeine, seidenglänzende, orange gefärbte Nadeln, Schmp. 174°.

---

[1]) Erdmann u. Schwechten, Ann. d. Chem. 260, 53.

[2]) Diese Berichte 17, 752.

Mit Anilin erwärmt giebt dieser Nitrodichlorbenzaldehyd die entsprechende Benzylidenverbindung, $Cl_2C_6H_2<^{NO_2}_{CH:NC_6H_5}$, welche schwach gelb gefärbte, glänzende, dünne Tafeln bildet und bei 113 bis 114° schmilzt.

In analoger Weise wurden aus *o*-Nitrodichlorbenzaldehyd hergestellt:

Das Oxim; es stellt einen in langen weissen Nadeln krystallisirenden Körper dar, der bei 154—155° schmilzt.

Das Hydrazon krystallisirt in feinen Nädelchen, Schmp. 146 bis 147°.

o-Nitrodichlorbenzylidenanilin scheidet sich beim Zusammenbringen von *o*-Nitrodichloraldehyd und Anilin in glasglänzenden Nadeln ab. Schmp. 102—103°.

Eine auffallende Reaction vollzieht sich, wenn auf *o*-Nitrodichlorbenzaldehyd Natriumsulfitlösung wirkt; hierbei wird nicht, wie vermuthet wurde, das in *o*-Stellung zu NO_2 befindliche Chlor durch die Sulfogruppe ersetzt, sondern es tritt die Nitrogruppe aus; der resultirende Körper, der noch nicht näher untersucht ist, enthält keinen Stickstoff mehr.

Der *o*-Nitrodichlorbenzaldehyd geht leicht[1]) in den entsprechenden *o*-Amidodichlorbenzaldehyd über. Aus demselben wurden folgende Derivate dargestellt:

Das Oxim wird in weissen, seidenglänzenden Fäserchen erhalten, die radial mit einander verwachsen sind. Schmp. 175—176°.

Das nach der Methode von Fischer hergestellte Hydrazon erscheint in feinen langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Schmp. 102—103°.

Versuche, den *o*-Amidodichlorbenzaldehyd in eine Diazoverbindung überzuführen, um schliesslich zu einem *o*-Oxybenzaldehyd zu gelangen, führten nicht zum gewünschten Resultat.

Der 2.5-Dichlorbenzaldehyd, bezw. das oben erwähnte Chlorbenzaldehydgemisch, bildet das Ausgangsmaterial für die Fabrication mehrerer Farbstoffe, welche durch die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel unter den Namen: Neusolidgrün 3B, Neusolidgrün 2B und Firnblau in den Handel gelangen.

Neusolidgrün 3B, in welchem mit Rücksicht auf die zu seiner Darstellung benutzten Producte ein Zink-Doppelsalz vermuthet werden dürfte, erwies sich als ein Gemenge der salzsauren und salpetersauren Salze des Tetramethyldiamidodichlortriphenylcarbinols:

$$Cl_2C_6H_2 . COH : [C_6H_4N(CH_3)_2]_2$$

im Verhältniss von ca. 80 pCt. Nitrat und 20 pCt. Chlorhydrat.

---

[1]) Diese Berichte **17**, 753.

Neusolidgrün 2B ist ebenfalls kein einheitliches Product. Es besteht aus den salzsauren Salzen des Tetramethyldiamidodichlortriphenylcarbinols und Tetramethyldiamidomonochlortriphenylcarbinols neben gewissen Mengen von der Fabrication herrührender Verunreinigungen, (Natriumsulfat und Zinksulfat).

Firnblau[1]) wird gewonnen durch Condensation von Monomethyl-o-Toluidin mit 2.5-Dichlorbenzaldehyd und ist, was seine Darstellung erwarten liess, bei der Untersuchung als das salzsaure Salz einer Base: Dimethyldiamido-di-o-tolyldichlorphenylcarbinol:

$$Cl_2C_6H_2 . COH : \left(C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NHCH_3 \end{matrix}\right)_2$$

erkannt werden.

Weitere Untersuchungen über den 2.5-Dichlorbenzaldehyd sind im Gange.

Zürich, techn.-chem. Labor. des Polytechnicums. März 1896.

---

154. P. Friedlaender und H. Rüdt: Die Darstellung von Flavonderivaten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. März.)

Während die Condensationsfähigkeit fetter und aromatischer Ketone mit Aldehyden an zahlreichen Beispielen studirt und eingehend untersucht wurde, liegen unseres Wissens Beobachtungen über das analoge Verhalten von Ketonalkoholen, $X . CO . CH_2OH$ nicht vor. Wir fanden, dass diese Verbindungen sich ebenfalls leicht mit Aldehyden vereinigen, je nach den Versuchsbedingungen sowohl mit wie ohne Wasseraustritt, und glauben in Anbetracht der Leichtigkeit, mit der diese Reactionen in verdünnten wässrigen Lösungen schon in der Kälte verlaufen, dass manche Synthesen im Pflanzenkörper in ähnlicher Weise vor sich gehen könnten.

In der vorliegenden Mittheilung möchten wir auf eine Reaction hinweisen, die zur Bildung von Körpern führt, die mit einigen natürlich vorkommenden gelben Farbstoffen offenbar in naher Beziehung stehen.

Nach den schönen Untersuchungen von Herzig ist man berechtigt, die Farbstoffe der Quercitronrinde und des Fisetholzes als Oxyderivate einer noch nicht dargestellten Verbindung, $C_{15}H_{10}O_2$ aufzufassen, für welche v. Kostanecki die Bezeichnung Flavon vorgeschlagen hat. Von dieser Verbindung leiten sich ferner das Chrysin und Textochrysin der Pappelknospen sowie vielleicht das Luteolin und Morin ab.

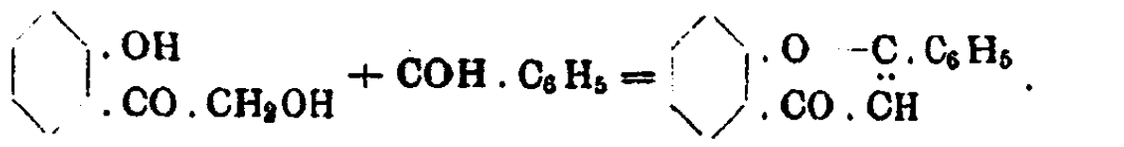
---

[1]) D. R.-P. 71370.

Unsere Untersuchungen machen es nun wahrscheinlich, dass Flavonderivate entstehen, wenn Benzaldehyde mit *o*-Oxyacetophenonalkoholen unter Wasserabspaltung zusammentreten. An Stelle der letzteren, kaum noch untersuchten Verbindungen lassen sich die sehr leicht aus ihnen entstehenden inneren Anhydride oder auch die entsprechenden *o*-Oxychlor-(brom)-Acetophenone verwenden, da dieselben bei Einwirkung schwacher Alkalien leicht ihr Halogen gegen Hydroxyl austauschen.

Die entstehenden Substanzen sind in Wasser schwer löslich, gelb gefärbt und, sofern sie zwei Hydroxylgruppen in der *o*-Stellung enthalten, kräftige Beizenfarbstoffe. Letzteres ist der Fall bei den Condensationsproducten aus Gallacetophenonalkohol und beliebigen Aldehyden einerseits, aus Protocatechualdehyd und verschiedenen *o*-Oxyacetophenonalkoholen andererseits. Wir haben bereits eine Anzahl dieser Verbindungen dargestellt und hoffen durch Anwendung der geeigneten Componenten, mit deren Herstellung wir noch beschäftigt sind, zu den oben genannten natürlichen Farbstoffen zu gelangen.

Die Reaction dürfte nach folgendem Schema verlaufen:



Dioxyflavon.

Aequivalente Mengen Gallochloracetophenon, $C_6H_2(OH)_3COCH_2Cl$ und Benzaldehyd werden in der ausreichenden Menge verdünnten Alkohols (1 : 1) gelöst und in der Kälte mit concentrirter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die zunächst dunkelgelbe Flüssigkeit färbt sich nach kurzem Stehen rothviolet, man säuert an und entfernt den Alkohol und unangegriffenen Benzaldehyd durch Destillation. Die zurückbleibende, krystallinisch erstarrende Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol in gelben glänzenden Blättchen rein erhalten. Der Körper ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und wird auch von kochendem nur schwierig aufgenommen, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzol und Ligroïn.

Dieselbe Verbindung lässt sich auch darstellen, wenn man die Mischung von Gallochloracetophenon und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Kreide kocht. Sie entsteht auch (in berechneter Menge), wenn eine äquimolekulare Mischung des von Nencki beschriebenen Anhydroglykopyrogallols und Benzaldehyd in verdünntem Alkohol einige Zeit mit überschüssiger starker Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt wird; hierbei dürfte eine intermediäre Spaltung unter Wasseraufnahme und Bildung von Trioxyacetophenon-

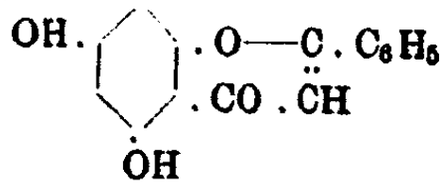
alkohol anzunehmen sein. Die Analyse der nach einer dieser Methoden dargestellten Verbindung ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$.

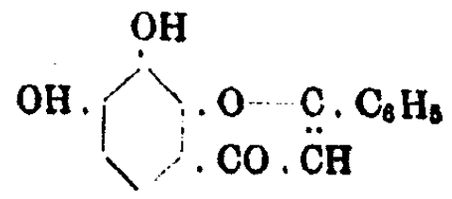
Procente: C 70.86, H 3.93,

Gef. » » 70.79, 70.53, » 4.61, 4.24.

Die Substanz ist demnach isomer mit Chrysin und unterscheidet sich unserer Ansicht nach nur durch die Stellung der beiden Hydroxylgruppen:



Chrysin.



Dioxyflavon.

Von Chrysin unterscheidet sich die isomere Verbindung durch eine intensiver gelbe Färbung und durch die Nüance ihrer alkalischen Lösungen. Von kohlensauren Alkalien und Ammoniak sowie von sehr verdünnten Alkalien wird sie mit gelbrother Farbe aufgenommen, welche auf Zusatz von etwas concentrirter Kalilauge in Rothviolet umschlägt. — Wie aus der Stellung der beiden Hydroxylgruppen vorauszusehen war, färbt die Verbindung im Gegensatz zu Chrysin Beizen kräftig an und zwar werden auf Thonerde gelbe, auf Chrombeizen braune Töne von grosser Wasch- und Lichtechtheit erhalten. Gleich dem Chrysin wird auch das Isomere durch Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge zersetzt, doch scheint die Zersetzungstemperatur hier etwas höher zu liegen. Wir beobachteten dabei den charakteristischen Geruch des Acetophenons, das aber ebenso wie bei dem Chrysin als secundäres Spaltungsproduct aufzutreten scheint[1]) und das wir aus den Destillaten nur in Form seiner Hydrazinverbindung (Schmp. 105°) durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin in geringer Menge constatiren konnten.

Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, entsteht eine Acetylverbindung, die aus Essigsäure in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 198—199° erhalten werden kann.

Wie schon oben angegeben, lässt sich diese Reaction in mannigfacher Weise variiren. Die verschiedenen *o*-Oxy-, Dioxy-, Trioxyacetophenone, das *o*-Oxyacetonaphton etc. lassen sich unter den geeigneten Bedingungen in der Seitenkette bromiren resp. chloriren und dann durch Einwirkung von Benzaldehyden und Alkalien zu Flavonderivaten condensiren.

Wir werden über diese Verbindungen demnächst weiter berichten und bitten die Fachgenossen, uns dieses Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Wien. Technologisches Gewerbemuseum.

---

[1]) Vergl. J. Piccard, diese Berichte 7, 888.

155. Georg Wagner und Georg Ertschikowsky: Zur Oxydation des Pinens.

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau.]

(Eingegangen am 28. März.)

Die Untersuchung der Oxydationsproducte des Pinens, über welche vor nicht ganz anderthalb Jahren in diesen Berichten mitgetheilt worden ist[1]), erlitt durch die schwere, mehr als ein Jahr andauernde Krankheit des Hrn. Mariuza eine unliebsame Unterbrechung. Da dieser talentvolle, eifrige, vielversprechende Forscher den lebhaften Wunsch, sich an der Untersuchung auch fernerhin zu betheiligen, hegte, wurde sein Wille geehrt, und erst vor Kurzem haben wir, einerseits weil es sich herausgestellt hat, dass auf eine baldige Genesung Mariuza's wenig Aussicht vorhanden ist, andererseits aber weil die Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat, trotz der vorläufigen Mittheilung, von verschiedenen Seiten in Angriff genommen worden ist, mit Einwilligung Mariuza's uns entschlossen, die Arbeit ohne ihn fortzusetzen.

Wie bereits mitgetheilt, entstehen bei der Oxydation des französischen Terpentinöls mit einprocentiger Permanganatlösung, wenn man von dem Oxydationsmittel soviel nimmt, dass auf ein Molekül des Terpens ein Atom Sauerstoff zur Einwirkung kommen kann, und dafür sorgt, dass in dem Oxydationsgemische stets Eisstücke in genügender Quantität vorhanden sind, hauptsächlich neutrale Producte, während von Säuren relativ weniger gebildet wird. Verestert man das unter den besagten Bedingungen entstehende Säuregemenge in methylalkoholischer Lösung vermittelst Chlorwasserstoff und unterwirft das entstandene Estergemenge in luftverdünntem Raume der fractionirten Destillation, so geht unter 20 mm Druck etwa nur der vierte Theil bis 200° über. Aus letzterem lässt sich eine bei 130 bis 135° bei 14 mm siedende Hauptfraction abscheiden. Bei der Analyse dieser Fraction wurden Werthe erhalten, welche gut mit der Zusammensetzung des Methylesters einer neun Kohlenstoffatome enthaltenden einbasischen Ketonsäure übereinstimmten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}O_3(CH_3)$.

	Procente:	C 65.22,	H 8.69.
Gef.	»	» 65.04, 65.45,	» 8.62, 8.69.

Der Ester ist gesättigt, da er weder Brom, noch Kaliumpermanganat in kurzer Zeit entfärbt, reagirt aber mit Phenylhydrazin und giebt damit ein flüssiges Product. Bei der Verseifung dieses Esters haben wir zwei krystallinische Säuren gewonnen. Die eine schmolz bei 103—104°, war in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem

[1]) Diese Berichte **27**, 2270.

löslich und krystallisirte beim Erkalten der wässrigen Lösung in feinen, wie Glaswolle biegsamen, langen Härchen. Von dieser Säure waren blos wenige Decigramme gewonnen und konnte sie nicht analysirt werden. Wir haben uns vorläufig nur überzeugt, dass sie mit Hydroxylamin nicht reagirt und deshalb wohl keine Carbonylgruppe enthält.

Die andere Säure nennen wir Pinononsäure. Sie ist das überwiegendste Hauptproduct. Pinononsäure krystallisirt aus Chloroform, in welchem sie nicht gerade leicht löslich ist, in schönen durchsichtigen Rhomboëdern und Prismen. In kaltem Wasser ist sie schwer, leichter in heissem löslich. Die wässrige Lösung hat die Fähigkeit, sich zu übersättigen, und gesteht zuweilen zu einem Haufwerk federartiger Krystalle; wirft man jedoch in die Lösung bei Zeiten einen fertiggebildeten Krystall, so erfolgt die Krystallisation allmählich und es setzen sich grosse schiefe Prismen ab. In Ligroïn ist Pinononsäure fast unlöslich. Versetzt man die Auflösung in Chloroform mit Ligroïn, so werden federartige Krystalle gefällt. Nachträglich haben wir uns überzeugt, dass die Säure in Aethylnitrit gleichfalls schwer löslich ist. Sie schmilzt bei 128—129° und ist eine einbasische Ketonsäure $C_9H_{14}O_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 63.53, H 8.23.
Gef. » » 63.32, » 8.29.

Durch Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda geht sie in eine Oxysäure über. Letztere krystallisirt aus Aether in grossen durchsichtigen schiefen Prismen und aus Wasser in Tafeln. Sie schmilzt bei 178—180°. Ihre Zusammensetzung ergiebt sich aus den folgenden Daten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3$.
Procente: C 58.35, H 8.12.
Gef. » » 57.94, » 8.00.

Von alkalischer Bromlösung wird Pinononsäure ebenso leicht wie die α-Pinonsäure v. Baeyer's angegriffen und liefert, neben Bromoform und Tetrabromkohlenstoff, in fast quantitativer Menge (aus 0.5 g Pinononsäure wurde ca. 0.5 g erhalten) eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether schmolz diese letztere bei 166—167°, nach weiterer Reinigung aber bei 173—174°. In Wasser ist die Säure leicht löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in durchsichtigen Prismen. Das uns zur Verfügung stehende Präparat hielt sehr hartnäckig Spuren von Brom zurück und ist es uns, bei der geringen Quantität, nicht gelungen, die Säure absolut bromfrei zu gewinnen, aus welchem Grunde die Kohlenstoffbestimmung eine zu geringe Zahl ergeben hat.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.
Procente: C 55.81, H 6.99.
Gef. » » 54.23, » 7.03.

Die Pinonensäure wurde nicht nur aus dem Ester, sondern auch durch directe Krystallisation desjenigen Theils des bei der Pinenoxydation gewonnenen Säuregemenges, welcher bei 17 mm Druck zwischen 187—193° überging, gewonnen. Anscheinend dieselbe Säure entsteht auch, wenn man das bei 122—124° (14 mm) siedende neutrale Oxydationsproduct des Pinens von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ [1]) mehrere Wochen hindurch mit Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Zersetzt man das entstandene Silbersalz mit Schwefelsäure, extrahirt die freigemachte Säure mit Aether, löst dieselbe, nach dem Verjagen des Aethers, in Wasser auf und destillirt mit Wasserdampf, so gehen Oeltropfen über und es bleibt eine Lösung zurück, welche einen bei längerem Verweilen im Exsiccator zum Theil erstarrenden Syrup liefert. Wird die erstarrte Masse auf poröser Thonplatte von dem Syrup befreit und aus Wasser umkrystallisirt, so fallen Krystalle, welche ganz das Aussehen von Pinononsäure und dieselbe Zusammensetzung wie jene haben, jedoch schon bei ca. 105° schmelzen. Diese Säure wurde gewonnen, als uns die Pinononsäure noch unbekannt war, und da sie anscheinend ganz rein war, so wurde nicht versucht, ihren Schmelzpunkt zu heben.

Analyse: Ber. Procente: C 63.53, H 8.23.
Gef. » » 62.30, » 8.39.

Ausser der Pinononsäure haben wir auch die *α*-Pinonsäure v. Baeyer's aufgefunden. Dieselbe schied sich aus den oben erwähnten Fractionen nach der Pinononsäure und aus den höher siedenden direct aus. Die so gewonnenen Krystalle hatten alle von Hrn. v. Baeyer angegebenen Eigenschaften: sie schmolzen bei 103.5—104.5°, gaben das bei 150° schmelzende, schön krystallisirende Oxim und mit alkalischer Bromlösung behandelt Bromoform und Pinsäure.

Analyse: Ber. Procente: C 65.21, H 8.70.
Gef. » » 65.19, » 8.75.

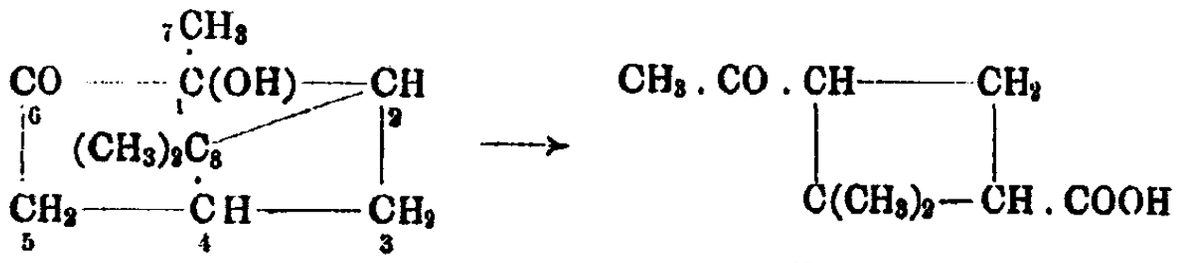
Eine Säure, welche ein in Kaliumcarbonatlösung unlösliches Kaliumsalz und ein in Sodalösung unlösliches Natriumsalz bildet, ist bereits von Mariuza in folgender Weise erhalten worden. Die neutralen, bei der Oxydation des französischen Terpentinöls vom Sdp. 155—155.5° und $(\alpha)_D = -43.2$ erhaltenen Producte wurden behufs Reinigung in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Potasche versetzt und ausgeäthert. Nach dem Ausäthern blieb eine krystallinische, in Aether unlösliche, auf der Potaschelösung schwimmende Masse zurück. Das Salz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und auf diese Weise eine Säure gewonnen, welche selbst nach mehrmonatlichem Verweilen im Exsiccator keine Neigung zum Krystallisiren gezeigt

[1]) Diese Berichte 27, 2271.

hat. Bei der Destillation in luftverdünntem Raum spaltete sie Kohlensäure ab und gab ein flüssiges Keton, welches ein gleichfalls flüseiges Oxim gegeben hat.

Aus dem Gesagten ist wohl zu folgern, dass unter den neutralen Oxydationsproducten des französischen Terpentinöls sich ein Aldehyd, welcher an der Luft zu der correspondirenden Säure oxydirt wird, vorfindet. Die chemischen Eigenschaften der Säure erinnern sehr an die von dem Einen von uns und Majewsky bei der Oxydation des Camphens gewonnene Camphenylsäure [1]) vom Schmp. 171.5—172.5°.

Die Entstehung der Pinononsäure neben der α-Pinonsäure stimmt mit der ersten von dem Einen von uns aufgestellten Pinenformel, welche vor Kurzem in erfreulichster Weise von Hrn. A. v. Baeyer bestätigt worden ist [2]), überein. Aus derselben ergiebt sich nämlich für das aus Pinenglycol entstehende Ketol eine Formel, welche die Bildung der α-Pinonsäure und der Pinononsäure als einen vollkommen regelrecht verlaufenden Process darstellt. Einerseits wird in dem Ketol die Bindung 6 aufgelöst und dadurch α-Pinonsäure gebildet, andererseits wird aber zuerst die Methylengruppe 5 einer Oxydation unterliegen und erst dann die hydrolytische Spaltung und weitere Oxydation, wobei Pinononsäure und Kohlensäure entstehen, erfolgen.



Pinononsäure.

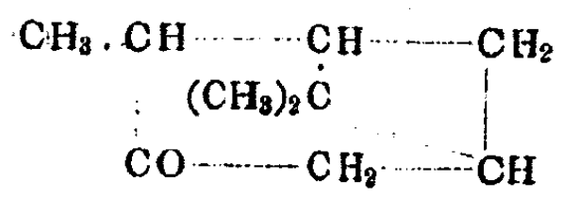
Die beiden Säuren entstehen also voraussichtlich neben einander ebenso, wie bei der Oxydation des Pinolglycols [3]) Terpenyl- und Terebinsäure gebildet werden, es ist aber auch die Möglichkeit, dass Pinononsäure, welche, beiläufig gesagt, bei derselben Temperatur wie die als Isoketocamphersäure bezeichnete [4]) Säure schmilzt, durch weitere Oxydation der α-Pinonsäure entsteht, in Betracht zu ziehen.

Nachdem Hr. v. Baeyer gezeigt hat, dass bei der Oxydation des Pinens Ketonsäuren mit zehn Atomen Kohlenstoff, denen die Fähigkeit, sich durch alkalische Bromlösung in Bromoform und zweibasische Säuren zu spalten, abgehen soll, nicht gebildet werden, ist der wichtigste Widerspruch gegen die besprochene Pinenformel beseitigt worden. Einen anderen scheinbaren Widerspruch hat derselbe Forscher bereits früher aufgeklärt, indem er gezeigt hat, dass Nitroso-

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 73.
[2]) Diese Berichte 29, 3. [3]) Diese Berichte 27, 1644.
[4]) Diese Berichte 28, 1347 und 29, 537.

pinen, entgegen der Meinung Wallach's [1]), die Isonitrosogruppe enthält [2]). Voraussichtlich werden sich auch die anderen gegen dieselbe erhobenen Einwände [3]) künftig beseitigen lassen.

In seiner vor Kurzem erschienenen Abhandlung [4]) hat der Eine von uns gezeigt, dass dem Thujon aller Wahrscheinlichkeit nach die Structurformel:



zukommt. Wenn diese Formel die Structur des Thujons richtig wiedergiebt, so müssen zwischen der α-Pinonsäure und der Thujaketonsäure einerseits und zwischen der Pinsäure und der Tanacetogendicarbonsäure andererseits ähnliche Beziehungen wie zwischen den Campher- und Isocamphersäuren bestehen. Soviel bisher bekannt, scheint dies auch der Fall zu sein: Die Pinsäure schmilzt niedriger und giebt mit Acetylchlorid kein Anhydrid, entspricht also der Isocamphersäure, während die höher schmelzende Tanacetogendicarbonsäure mit der Camphersäure correspondirt und wie jene ein Anhydrid liefert. Sollte es sich aber herausstellen, dass die erwähnten Säuren structurverschieden sind, so würde in dem Thujon, statt eines Tetramethylenringes, ein Trimethylenring anzunehmen sein.

Ueber die neutralen Oxydationsproducte des Pinens werden wir künftig weiter berichten und behalten uns ihr Studium ausdrücklich vor.

Warschau, $\frac{14.}{26.}$ März 1896.

---

[1]) Diese Berichte 24, 1547.

[2]) Diese Berichte 28, 646. Vergl. hierüber diese Berichte 27, 2276.

[3]) Diese Berichte 29, 537.

[4]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 89. In dieser Abhandlung ist auch eine Kritik der von F. Tiemann und F. Semmler befürworteten Pinenformel enthalten.

156. Georg Wagner und Alexander Ginzberg: Zur Constitution des Pinens.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau.]

(Eingegangen am 28. März.)

Während die von dem Einen von uns aufgestellten Structurformeln des Pinols, Sobrerols, des festen Terpineols, des Terpins, Limonens, Carvons und Dihydrocarvons auf zuverlässiger Grundlage, nämlich auf dem Verhalten dieser Verbindungen oder ihrer Derivate bei der Oxydation mit neutraler Permanganatlösung aufgebaut[1]) waren, wurde die in der vorhergehenden Abhandlung besprochene Pinenformel blos aus einer Auffassung der Entstehungsweise des Sobrerols gefolgert[2]). Da aber diese Entstehung auch eine andere Deutung zuliess[3]), so wurde ausdrücklich hervorgehoben, dass es der weiteren Erforschung der Oxydationsproducte des Pinens und dem eingehenden Studium des Mechanismus der Sobrerolbildung überlassen werden muss, über die richtige Pinenformel zu entscheiden.

Aus der Sobrerolbildung, aus der von Flawitzky im Jahre 1880[4]) nachgewiesenen Bildung optisch activer Terpenhydrate bei der Hydratation optisch activer Pinene, sowie auch aus der sechs Jahre später von Bouchardat und Lafon[5]) beobachteten Entstehung der Essigester optisch activer fester Terpineole beim Behandeln des

[1]) Der Eine von uns erlaubt sich die Herren Collegen darauf aufmerksam zu machen, dass die Structur des festen Terpineols von ihm aus dem Uebergange dieses Alkohols in Pinol (dessen Formel in unserem Laboratorium festgestellt worden ist) und aus dem von Wallach studirten, aber nicht aufgeklärten Verhalten desselben gegenüber neutraler Kaliumpermanganatlösung gefolgert wurde. Es wurde nämlich auseinandergesetzt, dass der Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$, welche durch Oxydation des Trioxymenthans entsteht und welche Wallach als ein Diketon oder als eine peroxydartige Verbindung angesprochen hat, in Wirklichkeit ein Ketolacton von der Structur

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 CH . CH_2 . CO$$
$$(CH_3)_2 C \quad O$$

sein muss. Von der Wahrheit des soeben Ausgesprochenen kann sich jeder, der sich die Mühe geben will, die Seiten 1652 und 2273 dieser Berichte des Jahrganges 1894 durchzulesen, leicht überzeugen. Ausführlicher ist dieser Gegenstand, wie überhaupt alle neu aufgestellten Formeln, in einer Abhandlung besprochen worden, welche zu gleicher Zeit mit der zweiten deutschen vorläufigen Mittheilung in dem Journal der russischen phys.-chem. Gesellschaft (Jahrg. 1894, S. 327—362) zum Abdruck gelangt ist.

[2]) Diese Berichte 27, 1650. [3]) Diese Berichte 27, 2275.

[4]) Dissertation in russischer Sprache.

[5]) Ann. Chim. Phys. (6) 9, 507; (6) 15, 145. Ertschikowsky hat in unserem Laboratorium (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (1895) 27, 593) dar-

französischen Terpentinöls mit Eisessig durfte deshalb, nach der Erkenntniss der Structur des Sobrerols und des Terpineols, mit Bestimmtheit vorläufig nur gefolgert werden, dass im Pinen keine fertig gebildete Isopropylgruppe vorhanden sein kann, da bei den erwähnten Reactionen das Kohlenstoffatom 8 hydroxylirt wird und deshalb an der Schliessung des leichter aufspaltbaren Ringes betheiligt sein muss. Ausserdem war noch zu folgern, dass dieser Ring nicht in der Weise, wie ihn die von Bredt vorgeschlagene Formel wiedergiebt, construirt sein kann, so dass nur die Wahl zwischen einem Tetra- und einem Trimethylenring blieb[1]). Wahrscheinlicher schien dem Einen von uns jedoch die erste Möglichkeit zu sein, und aus dem Nachfolgenden ist zu ersehen, dass diese Voraussetzung auch wirklich richtig war.

Zur Feststellung der Constitution des Pinens erschienen aus verschiedenen, leicht ersichtlichen Gründen weit mehr als die bisher benutzten Verbindungen von dem Typus $C_{10}X_{18}$ (Sobrerol, Terpineol u. s. w.) seine Derivate von dem Typus $C_{10}X_{20}$ geeignet zu sein. Um aber aus der Structur solcher Derivate zuverlässige Rückschlüsse auf die Structur des Pinens, d. h. auf die Stellungen der Bindungen, welche bei ihrer Bildung aufgelöst werden, machen zu können, war es geboten, zu versuchen, an das Terpen beliebige vier Atome oder Atomgruppen, nur keine Wasserstoffatome, anzulagern. Aus der Natur des Anlagerungsproducts konnte dann erschlossen werden, ob die Anlagerung direct erfolgt, oder ob derselben eine Atomverschiebung vorangegangen war, denn in letzterem Falle war die Bildung von Dipenten- resp. Limonenderivaten zu erwarten.

Es existirt nun eine alte, aus dem Jahre 1868 datirende Angabe von Wheeler[2]), zu Folge welcher das Terpentinöl sich mit zwei Molekülen unterchloriger Säure verbindet und auf diese Weise einen syrupförmigen neutralen Körper liefert. Wir haben diese Reaction wiederholt und dabei die erfreulichsten Resultate erlangt.

20 g Pinen vom Sdp. 155° wurden in eine grosse, 10 L fassende, mit Eisstücken und Wasser beschickte Flasche gegeben und dann in dieselbe, unter starkem Schütteln auf der Maschine, eine einprocentige Lösung unterchloriger Säure zugetröpfelt. Nach Zugabe von 2 Mol. der Säure wurde die Reaction für beendet angesehen, die Flüssigkeit

---

gethan, dass Terpineol aus französischem Terpentinöl (Schmelzpunkt 32°, $(\alpha)_D = -117.5°$) bei der Oxydation mit Permanganat ein rechtsdrehendes Menthantri-(1.2.8)-ol liefert, welches sonst dieselben Eigenschaften wie das von Wallach erhaltene hat. Dadurch ist nachgewiesen, dass das optisch active Terpineol mit dem Schimmel'schen structuridentisch ist.

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 27, 355. Vergl. auch v. Baeyer, diese Berichte 29, 327.

[2]) Beilstein's Handbuch.

sofort mit Kalihydrat versetzt, sodann, nach dem Aufthauen des Eises, mit Kohlensäure abgesättigt und von dem ausgeschiedenen Quecksilberoxyd abgesaugt. Das Filtrat wurde wiederholt ausgeäthert und aus den Extracten der Aether zum grössten Theil vorsichtig abdestillirt. Beim freiwilligen Verdunsten der Rückstände schieden sich ausgezeichnet ausgebildete, grosse, durchsichtige rhombische Krystalle von zweierlei Art aus und es restirte ein dicker Syrup, welcher noch nicht untersucht worden ist. Die Krystalle liessen sich in Anbetracht ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aether und einer Mischung von Aether und Methylalkohol ziemlich leicht trennen. Die schwerer löslichen schmolzen bei 131—133°, die leichter löslichen bei 105—107°. Letztere bildeten das überwiegendste Hauptproduct und hatten die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O_2Cl$.

Analyse: Ber. Procente: C 58.68, H 8.33, Cl 17.31.
Gef. » » 58.24, » 8.29, » 17.22.

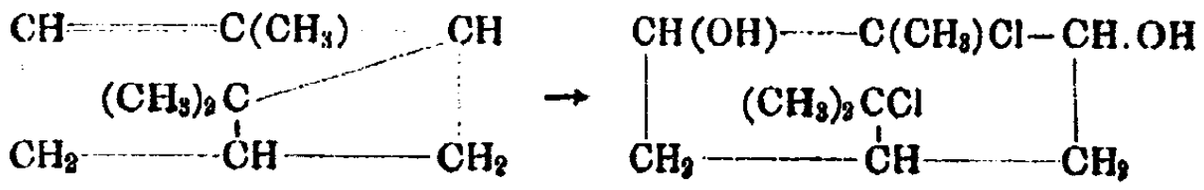
Die gleiche Zusammensetzung scheinen auch die höher schmelzenden Krystalle zu haben. Dies folgt wenigstens aus den Resultaten der Chlorbestimmung, mit welcher wir uns vorläufig begnügen mussten, da die Quantität des Präparates nur zu einer solchen ausreichte.

Gef. Procente: Cl 17.21.

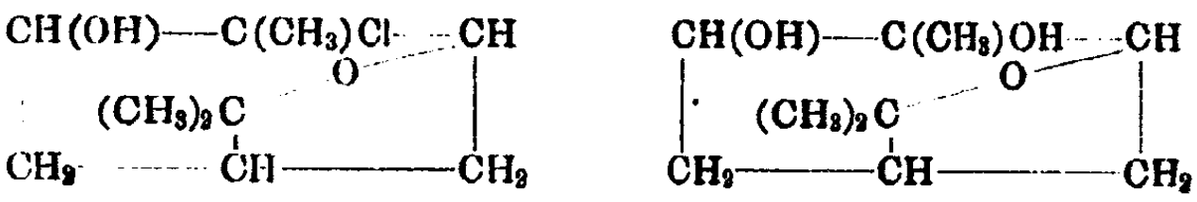
Die Beziehung der Krystalle zu einander werden wir künftig zu erforschen suchen, jetzt heben wir nur hervor, dass ihre Zusammensetzung diejenige des Monochlorhydrins des Pinolglycols ist, und dass wenigstens das eine Product auch wirklich ein solches ist, folgt daraus, dass es uns gelungen ist, das Glycol selbst unter den Reactionsproducten aufzufinden. Als nämlich die wässrige Flüssigkeit, aus welcher die beschriebenen Producte gewonnen waren, fast trocken eingedampft und der Rückstand ausgeäthert wurde, erhielten wir ein krystallinisches Product, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser (in dem es im Gegensatz zu den Chlorhydrinen leicht löslich ist) und aus Essigäther monokline und rhombische Krystalle lieferte, welche ganz den Habitus der Krystalle des Pinolglycols hatten, wie jene bei 125.5—127° schmolzen und die erforderliche Zusammensetzung aufwiesen.

Analyse: Ber. Procente: C 64.51, H 9.67.
Gef. » » 64.15, » 9.60.

Die Entstehung des Pinolglycols auf dem angegebenen Wege lässt sich nur dann leicht deuten, wenn man dem Pinen die in der vorhergehenden Abhandlung als richtig erkannte Formel beilegt, denn dann ergiebt sich für das Anlagerungsproduct der unterchlorigen Säure die Structur:



Dieses Dichlorhydrin, als welches sich voraussichtlich das syrupförmige Product erweisen wird, spaltet unter dem Einflusse des Kaliumhydrats ein Molekül Salzsäure ab und tauscht das andere Chloratom gegen Hydroxyl aus, auf welche Weise das Monochlorhydrin und das Glycol selbst entstehen.



Es ist leicht einzusehen, dass aus vorher gebildetem Dipenten oder Limonen Pinolglycol nicht entstehen konnte und deshalb ist als bewiesen anzusehen, dass die Anlagerung der unterchlorigen Säure an das Pinen direct erfolgt und also dem Pinen die angeführte Structur wirklich zukommt. Es wird hiermit zugleich die frühere Ansicht des Einen von uns, dass bei der Hydratation des Pinens, d. h. bei der Bildung des Menthan-(8)-ols die Elemente des Wassers resp. der Säure sich direct an die Kohlenstoffatome 8 und 2 anlagern, dass also die Bildung dieses Terpenalkohols ohne Atomverschiebung erfolgt. Ebenso scheint auch die erste Auffassung der Sobrerolbildung, welche die directe Anlagerung zweier Hydroxyle an das Pinen voraussetzt, die richtigere zu sein, denn unter den Nebenproducten, welche das Sobrerol begleiten, liess sich Trioxymenthon nicht nachweisen. Ebenso hat es sich gezeigt, dass Menthan-(8)-ol unter den von Sobrero eingehaltenen Bedingungen kein Sobrerol liefert. Hingegen wurden unter den Nebenproducten der Sobrerolbildung ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$, ein Keton $C_{10}H_{14}O$, eine beträchtliche Quantität in Wasser und Alkohol unlöslichen Harzes und Säuren aufgefunden, über welche Producte bald eingehend mitgetheilt wird.

Die vorliegende Mittheilung ist selbstverständlich blos eine vorläufige und werden wir alle Producte, welche aus Pinen unter dem Einflusse unterchloriger Säure entstehen, eingehend studiren. Wir haben auch Terpineol, Limonen und Camphen der Einwirkung dieser Säure mit Erfolg unterworfen und behalten uns vor, über die dabei erzielten Resultate zu berichten. Ausserdem haben wir auch die unterbromige Säure in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und können schon jetzt angeben, dass unter dem Einflusse derselben aus Pinen Pinenbromid, welches Wallach auf umständlichem Wege in einer sehr geringen Ausbeute dargestellt hat[1]), sich leicht gewinnen

[1]) Ann. d. Chem. 264, 7.

lässt. Als wir nämlich 15 g Pinen in derselben Weise wie mit unterchloriger Säure mit unterbromiger Säure so lange, bis die gelbe Färbung nicht mehr schnell verschwand, behandelten, schieden sich aus dem Reactionsgemische direct Krystalle aus. Dieselben wurden durch Filtriren durch Baumwolle von der wässrigen Flüssigkeit und von anhaftendem Oel getrennt, mit Aether, in welchem sie ziemlich schwer löslich sind, aufgenommen und schliesslich aus einer Mischung von Methylalkohol und Aether umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielten wir ca. 5 g Pinenbromid, welches genau so, wie Wallach angiebt, nämlich bei 169—170° schmolz und auch sonst die von dem Letzteren aufgefundenen Eigenschaften hatte.

An der Ausführung dieser Arbeiten haben sich die Prakticanten des Laboratoriums Plage und Zeitlin betheiligt.

Warschau, $\frac{14.}{26.}$ März 1896.

157. Ferd. Tiemann: Bemerkungen zur Pinenfrage.

(Eingegangen am 30. März.)

Die vorstehenden beiden Mittheilungen von G. Wagner und G. Ertschikowsky, sowie von G. Wagner und A. Ginzberg veranlassten mich zu den folgenden Bemerkungen:

Der Name Pinonsäure ist von F. W. Semmler und mir[1]) dem wohlcharakterisirten ersten Oxydationsproduct des Pinens von saurer Natur und der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ beigelegt worden. Wir haben nachgewiesen[2]), dass dasselbe aus einem Gemenge verschiedener Configurationen structuridentischer Pinonsäuren besteht und dass eine dieser Configurationen, welche sich darin in grösserer Menge vorfindet, identisch mit einer von A. v. Baeyer[3]) auf gleichem Wege aus Pinen zuerst in Krystallen erhaltenen Pinonsäure ist.

Wir haben ferner festgestellt, dass die feste Pinonsäure sich noch weit leichter als die optisch stärker activen flüssigen Pinonsäuren in genau gleicher Weise, wie α-Dioxydihydrocampholensäure zu Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure u. s. f. abbauen lässt und dass bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung auf Pinonsäure eine tiefgehende Atomumlagerung stattfinden muss, weil die auf diesem Wege von A. v. Baeyer zuerst aus krystallisirter Pinonsäure dargestellte Pinsäure in keiner Beziehung das Verhalten einer der Ketonsäure, Pinonsäure entsprechenden zweibasischen Säure zeigt.

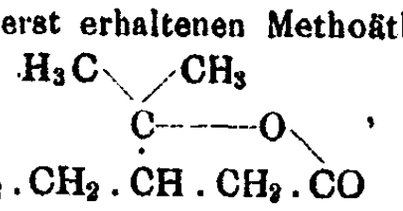
[1]) Diese Berichte 28, 1345. [2]) Diese Berichte 29, 529.
[3]) Diese Berichte 29, 13.

Wagner und Ertschikowsky sind, was leicht verständlich ist, bei der Oxydation des Pinens einem niederen Homologen der Pinonsäure begegnet. Die letztere wird, worauf Semmler und ich wiederholt aufmerksam gemacht haben, durch saure Agentien äusserst leicht verändert. Ebenso wird sich ein niederes Homologe der Pinonsäure verhalten. Ob die aus ihrem durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung hergestellten Methylester abgeschiedene Pinononsäure noch dem Pinonsäuretypus angehört, ist also bereits fraglich. Dass aber die aus der Pinononsäure durch alkalische Bromlösung erhaltene zweibasische Säure, $C_8H_{12}O_4$, nicht mehr pinonsäureartige Structur haben kann, ist nach den bei dem Studium der Pinsäure gemachten Erfahrungen mit einer an Gewissheit streifenden Wahrscheinlichkeit vorauszusehen.

Die Beobachtungen von Wagner und Ertschikowsky sprechen mithin nicht im Mindesten gegen die von Semmler und mir gegebene Interpretation der Constitution des Pinens.

Da erfahrungsgemäss durch unterchlorige und unterbromige Säure in der Pinen- und Campholengruppe sehr leicht Umlagerungen veranlasst werden, dürften auch von dem von G. Wagner und A. Ginzberg wieder aufgenommenen Studium der Einwirkung von unterchlorigen und unterbromigen Säure auf Pinen kaum sichere Aufschlüsse über die Atomgruppirung in diesem Kohlenwasserstoff zu erwarten sein.

Was den Nachweis der chemischen Constitution des festen Terpineols anlangt, so hat Hr. G. Wagner auf Grund bekannter, von O. Wallach festgestellter Thatsachen eine zutreffende Speculation über die chemische Constitution des von O. Wallach durch Oxydation des Terpineols zuerst erhaltenen Methoäthylheptanonolids,



$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH . CH_2 . CO$$

(diese Ber. 27, 1652 und 2272) angestellt; die scharfe Charakterisirung des bei 63° schmelzenden Methoäthylheptanonolids als eines Ketolactons ist aber erst durch die von O. Wallach [1]) einerseits und von F. Tiemann und F. W. Semmler [2]), sowie von F. Tiemann und R. Schmidt [3]) andererseits ausgeführten Versuche erfolgt.

Dem von Hrn. G. Wagner bezüglich der neutralen Oxydationsproducte des Pinens gemachten Vorbehalt bedauere ich lebhaft, nicht Folge geben zu können.

Meine Mitarbeiter und ich sind mit der Oxydation des Pinens seit länger als drei Jahren beschäftigt. Eines der neutralen Oxy-

[1]) Diese Berichte 28, 1773. [2]) Diese Berichte 28, 1778.
[3]) Diese Berichte 28, 1781.

dationsproducte des Pinens, das Methoäthylheptanonolid, haben F. W. Semmler und ich bereits erörtert [1]), über seine Entstehungsweise können Zweifel nicht mehr obwalten [2]).

Die Entstehungsweise eines zweiten neutralen Oxydationsproductes, des Pinolhydrats, gedenke ich demnächst in einer besonderen Mittheilung zu beleuchten.

Wenn Hr. G. Wagner die von deutschen Fachgenossen verfochtenen theoretischen Ansichten kritisirt und dadurch eine öffentliche Erörterung dieser Ansichten herbeizuführen wünscht, dürfte es sich empfehlen, dass er die Kritik nicht nur in russischer Sprache, deren nur wenige deutsche Fachgenossen — auch ich gehöre leider nicht zu diesen — mächtig sind, sondern sie auch in einer deutschen wissenschaftlichen Zeitschrift erscheinen lässt.

158. H. Ritthausen: Wassergehalt und Reaction des Alloxantins.

(Eingegangen am 23. März.)

In den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie — auch im Beilstein 2. Aufl. — wird der Wassergehalt des Alloxantins zu 3 H_2O angegeben entsprechend der Formel $C_8H_4N_4O_7$, 3 H_2O; während V. Meyer (Lehrb. 1, S. 1081), ebenso Schorlemmer-Roscoe (Lehrb. 3, S. 900) 2 H_2O annehmen und die Formel $C_8H_6N_4O_8$, 2 H_2O schreiben. Veranlasst, hierüber mir Klarheit zu verschaffen, bestimmte ich in 2 Präparaten Alloxantin, 1) in meinem Laboratorium von Dr. Gutzeit aus Harnsäure in bekannter Weise dargestellt, 2) ein von der Fabrik Trommsdorff bezogenes Präparat, den Trockenverlust; beide wurden bei 154° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und gaben die Gewichtsverluste:

1. 0.361 g — 0.045 g Wasser = 12.46 pCt.
2. 0.270 » — 0.0325 » » = 11.85 »

Berechnet nach der Formel $C_8H_6N_4O_8$, 2 H_2O: H_2O = 11.18 pCt., nach $C_8H_4N_4O_7$, 3 H_2O : H_2O = 16.77 pCt., bleibt kein Zweifel, dass die erstere die richtige ist.

Die gleichen Wassergehalte erhielt ich beim Trocknen zweier Zersetzungsproducte eines stickstoffhaltigen Bestandtheiles der Saubohnen (Convicin) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, welche alle Eigenschaften und Reactionen des Alloxantins zeigten; das mit Schwefelsäure dargestellte Product gab 11.20 pCt., das mit Salzsäure 12.23 pCt. Wasser.

[1]) Diese Berichte 28, 1778. [2]) Siehe diese Berichte 29, 535.

Die Trockentemperatur 150° ist keineswegs erforderlich, um alles Wasser auszutreiben, denn bei 107—110° wird schon völlige Trocknung erzielt; dieselben Präparate wie oben gaben bei dieser Temperatur:

1. 0.2948 g — 0.0347 g Wasser = 11.47 pCt.
2. 0.3103 » — 0.0355 » » = 11.44 »

Einstündiges Trocknen hierauf bei 153° bewirkte bei 1 eine Gewichtsabnahme von nur 0.0005 g, bei 2 blieb das Gewicht unverändert. Die Trocknung bei 107—110° dauert indessen circa 5 Std., bei 150° nur 1—1½ Stunde.

Diesen Resultaten gegenüber nimmt es sich etwas wunderlich aus, in einem verbreiteten Handwörterbuch der Chemie zu lesen: »bei 100° wird das krystallisirte Alloxantin nicht verändert, bei 150° verliert es 3 Mol. Wasser«; oder in einem Lehrbuch der Zoochemie: »das bei 100° getrocknete Alloxantin verliert bei 150° 3 Mol. Wasser«.

Das getrocknete Alloxantin zeigt gelbe Farbe mit einem Stich in's Röthliche; mit Wasser übergossen färbt sich dies schwach purpurroth; bis zum Kochen erhitzt, löst sich die Substanz farblos und krystallisirt aus der erkalteten Lösung Alloxantin unverändert wieder aus. Die Krystallmutterlauge eingedampft, hinterlässt einen purpurrothen Rand, der geringe Rückstand giebt jedoch keine Alloxantinreactionen mehr.

Neben den bekannten Alloxantinreactionen verdient die folgende, auch zur Nachweisung der Harnsäure benutzte Reaction vielleicht noch Beachtung. 1 — 2 mg zerdrückter Krystalle werden auf einem Uhrglase mit 1 Tropfen Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. betupft, hierauf über der kleinsten Flamme des Bunsen-Brenners unter Umrühren mit dem Glasstabe bis zur Verdunstung der Säure gelinde erwärmt; ein Tropfen Ammoniak und wenig Wasser hinzugebracht, erzeugen dann die bekannte prachtvoll purpurfarbige Lösung, die sehr haltbar ist und nach dem Eintrocknen durch Aufspritzen von Wasser immer wieder hervorgerufen werden kann. Die Reaction gelingt sicher auch mit weniger als 1 mg Substanz.

Königsberg i/Pr. Agriculturchem. Univ.-Laboratorium.

159. H. Ritthausen: Ueber Alloxantin als Spaltungsproduct des Convicins aus Saubohnen (Vicia Faba minor) und Wicken (Vicia sativa).

(Eingegangen am 23. März.)

Aus einem durch Auskochen mit 80procentigem Spiritus bereiteten Extract gepulverter Saubohnen, nach dem Abdestilliren des Alkohols zur Befreiung von Fetten anhaltend und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt [1]), hatten sich nach längerem Stehen ansehnliche Mengen glänzender Blättchen ausgeschieden, die bei Verdünnen des Extracts mit Wasser sich nicht lösten und mittels Decantiren, Abhebern der Lösung und Filtriren leicht isolirt und fast rein gewonnen werden konnten, im Ganzen ca. 60 g von 150 kg Samen. Ich hielt diese Substanz für identisch mit dem aus Wickensamen dargestellten Convicin [2]), ging daher bald zum Studium seiner Spaltungsproducte beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure (1.12 spec. Gew.) über.

Mit verdünnter Schwefelsäure (1 Hydr. : 2 H_2O) im Wasserbade gelöst, hierauf etwa 2 Minuten gekocht, schieden sich aus der braunen Lösung innerhalb 1—2 Tagen grössere schöne Krystalle und Krystallblättchen ab, die in kochendem Wasser gelöst und nach Abfiltriren bräunlicher Flocken farblos wieder in derselben Form auskrystallisirten.

Die gleichen Krystalle bildeten sich aus einer Lösung der Substanz in unverdünnter Salzsäure im kochenden Wasserbade innerhalb 2—3 Tagen und wurden nach Auflösen in kochendem Wasser, Abfiltriren brauner Flocken in scheinbar unveränderter Menge, sowie denselben Krystallformen wieder gewonnen.

Die Ausbeute war beträchtlich; 10 g Saubohnen-Convicin gaben mittels Schwefelsäurezersetzung 3.423 g umkrystallisirter farbloser Substanz; 9.7 g mittels Salzsäure 3.573 g oder 34.2 und 36.8 pCt. der angewandten Menge.

2 g Convicin aus Wicken gaben mit Salzsäure zersetzt 0.735 g Krystalle = 36.75 pCt.

Die Krystalle sind theils isolirt, theils zu Gruppen verwachsen, 1 bis 2 mm lang, zeigen schiefe Endflächen und häufig abgestumpfte Kanten; am schönsten ausgebildet erweisen sich die an den Wänden der Bechergläschen sich ansetzenden Krystalle, die rhombisch zu sein scheinen und mit den von Schorlemmer [3]) gezeichneten Formen der Alloxantinkrystalle völlig übereinstimmen.

---

[1]) In der Trommsdorff'schen Fabrik 1886 von 150 kg Samen dargestellt.

[2]) Journ. prakt. Chem. (2) 24, 218.

[3]) Lehrbuch 3, S. 900.

An der Luft färben sich die Krystalle röthlich. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur fast ganz unlöslich, lösen sie sich beim Kochen damit allmählich vollständig auf und krystallisiren nach dem Erkalten der Lösung unverändert wieder aus.

Die wässrige Lösung zeigt folgende Reactionen. Mit Barytwasser veilchenblauer Niederschlag, der beim Kochen allmählich farblos wird und sich theilweise löst.

Mit Eisenchlorid und Ammoniak tiefblaue Flüssigkeit; salpetersaures Silber giebt sofort, bei gelinder Erwärmung, Abscheidung von Silber.

1—2 mg fester Substanz auf dem Uhrglase mit einem Tropfen Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) über der kleinsten Flamme eines Bunsenbrenners bis zur Verdunstung der Säure gelinde erwärmt, gaben beim Hinzufügen von 1 Tropfen Ammoniak und etwas Wasser eine prachtvoll purpurfarbene Lösung von grosser Beständigkeit, so dass die Färbung tagelang unverändert bleibt und nach dem Eintrocknen durch Aufspritzen von Wasser wieder hervorgerufen werden kann, so lange noch violetrothe Körnchen vorhanden sind.

Resultate der Analyse:

Krystallwassergehalt:

des SO_3-Zersetzungsproductes . . . 11.20 pCt.
des Salzsäurezersetzungsproductes . 12.23 » } Mittel 11.71.

C, H und N bestimmt von Dr. Kirschnick und Dr. Preuss.

Gef. Procente: N 17.57, 17.61, 17.70.
Ber. » » 17.62

Ber. für Alloxantin $C_8H_{10}N_4O_{10}$.

Procente: C 29.81, H 3.10, N 17.39, O 49.70.
Gef. » » 29.59, » 3.29, » 17.62, » 49.50.

Die Zahlen entsprechen also fast genau der Formel des krystallisirten Alloxantins.

Mit Berücksichtigung des Gehalts an Wasser = 11.71 pCt ergiebt sich:

Procente: C 29.59, H 2.07, N 17.62, O 39.01, H_2O 11.71.
Ber. für Alloxantin $C_8H_6N_4O_8$, $2\,H_2O$.
Procente: C 29.81, H 1.86, N 17.39, O 39.76, H_2O 11.18.
Ber. für Alloxantin $C_8H_4N_4O_7$, $3\,H_2O$.
Procente: C 29.81, H 1.24, N 17.39, O 34.79, H_2O 16.77.

Die getrocknete Substanz ist gelb, oder gelb mit einem Stich ins Röthliche; beim Uebergiessen mit Wasser färbt sich dies schwach purpurroth, anhaltendes Kochen damit bewirkt vollständige Lösung des Rückstandes und scheidet die erkaltete Lösung farblose Krystalle unveränderten Alloxantins wieder ab.

Dies Verhalten, so wie alle hier erwähnten Eigenschaften des aus Convicin dargestellten Körpers: Krystallform, geringe Löslichkeit in kaltem Wasser, Wassergehalt, Zusammensetzung, Reaction mit Barytwasser, Eisenchlorid und Ammon, salpetersaurem Silber, Salpetersäure

und Ammoniak zeigen eine so grosse Uebereinstimmung mit den Eigenschaften des Alloxantins aus Harnsäure, dass ich mich für berechtigt halten darf, denselben als Alloxantin zu bezeichnen.

Convicin aus Wicken, wovon 80 kg Samen c. 8 g ergaben, beschrieb ich bereits 1881 a. a. O. und berechnete aus der Analyse die empirische Formel $C_{10}H_{15}N_3O_7, H_2O$ (irrthümlich steht im Original $C_{10}H_{14}N_3O_7, H_2O$).

Die bisherigen Untersuchungen des Convicins aus Saubohnen, bei welchen ich von den HHrn. DDr. Kirschnick und Preuss unterstützt wurde, führten aber zu der empirischen Formel: $C_{10}H_{15}N_3O_8, H_2O$, so dass es noch zweifelhaft erscheint, ob es trotz sehr groeser Aehnlichkeit in seinem Aussehen und Verhalten mit dem aus Wicken und obschon es die gleiche Menge Alloxantin liefert, völlig identisch oder verschieden davon ist. Weitere Untersuchungen erst können hierüber Gewissheit geben.

Erwähnenswerth erscheint noch die Reaction des Convicins bei Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak in der bei Alloxantin näher bezeichneten Weise; es entsteht dabei wie bei Harnsäure und Alloxantin ein purpurfarbiger Rand oder auch Lösung von derselben Färbung.

Verschiedene Beobachtungen machen es höchst wahrscheinlich, dass Convicin ein Glycosid ist, gleich dem Vicin, für welches ich dies bereits sicher erwiesen habe[1]). Die Mutterlaugen des Alloxantins geben nach Abscheidung der Säure, des Ammoniaks und sonstiger stickstoffhaltiger Zersetzungsproducte Lösungen, die sich gegen die bekannten Zuckerreagentien wie Zuckerlösungen verhalten und stark rechts drehen.

Agriculturchem. Universitätslaboratorium zu Königsberg i/Pr.

---

160. H. Ritthausen: Ueber Galactit aus den Samen der gelben Lupine.

(Eingegangen am 23. März.)

Galactit nenne ich einen schön krystallisirenden Körper aus gelben Lupinen, welcher nicht die Zusammensetzung eines Kohlehydrats besitzt, bei der Hydrolyse aber mehr als 60 pCt. Galactose liefert.

Ich gewann die Substanz aus einem durch Auskochen gepulverter Lupinen mit 80 proc. Spiritus bereiteten Extract, welcher nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Ausschütteln mit Aether von Fetten

---

[1]) Nähere Mittheilungen werden bald folgen.

und allen andern löslichen Stoffen befreit worden war[1]). Zunächst wurden die Alkaloïde Lupinin und Lupinidin nach Zusatz angemessener Mengen Kalihydratlösung (pro kg Extract 100 g käufl. Kalihydrat) durch Ausschütteln mit Petroleumäther in sehr guter Ausbeute abgeschieden, hierauf die Lösung mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, zur Abscheidung des schwefelsauren Kaliums mit Alkohol gefällt, dieser abfiltrirt und das Filtrat destillirt. Den Destillationsrückstand schied ich durch Behandlung mit 96 proc. Alkohol in einen leicht und schwer löslichen Theil, destillirte von der Lösung den Alkohol ab und löste den Rückstand wieder in 96 proc. Alkohol, setzte dann das etwa halbe Volumen Aether hinzu. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung farbloser, dünner, sehr regelmässig gestalteter sechsseitiger Blättchen, welche ohne Schwierigkeit isolirt werden konnten. Die Alkohol-Aetherlösung destillirt, der Rückstand wie vorher behandelt, gab eine neue Krystallisation; diese Behandlungsweise wurde fortgesetzt, bis die Ausscheidungen nur noch sehr gering waren.

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, wässrigem und absolutem Alkohol, nicht in Aether; damit war das Verfahren zur Darstellung in reinem Zustande gefunden.

2 kg Extract gaben 150 g reine Substanz, so dass die 14 kg Extract von 100 kg Lupinen 1050 g = 1.05 pCt. der Samen geliefert haben würden.

Aus der Lösung in Alkohol fällt die Substanz durch Zusatz von Aether stets in dünnen sechsseitigen glänzenden Blättchen, die nicht messbar sind. Es gelang aber, aus wässriger Lösung bei langsamem Verdunsten grössere derbe Krystalle zu erzielen, über deren Messung Hr. Oberlehrer Dr. Hecht die Güte hat Folgendes zu berichten:

Krystallsystem: Rhombisch-hemiëdrisch.

$a : b : c = 0.5068 : 1 : 0.7332.$

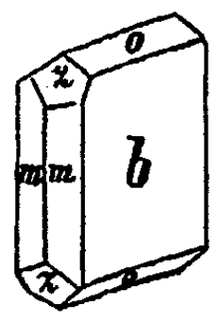
Beobachtete Formen:

$b = (010) = \infty P \breve{\infty}$

$m = (110) = \infty P$

$o = (011) = P \breve{\infty}$

$z = \varrho\,(212) = \frac{P\bar{2}}{2}$



Die Krystalle sind tafelförmig nach b.

Die Abweichungen der bei verschiedenen Krystallen gemessenen Winkel vom Mittelwerth betrugen bis 20'.

[1]) Dargestellt 1886 in der Trommsdorff'schen Fabrik von 100 kg Samen.

Die gemessenen und berechneten Winkel sind folgende:

	gemessen:	berechnet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 53^0\,45'$	—
$o:o = (011):(0\bar{1}1)$	$= 72^0\,30'$	—
$b:z = (010):(212)$	$= 78^0\ 7'$	$78^0\,13.5'$
$m:z = (110):(212)$	$= 35^0\,38'$	$35^0\,50.8'$
$m:z = (1\bar{1}0):(212)$	$= 51^0\,11'$	$51^0\,14.3'$
$o:z = (011):(212)$	$= 55^0\ 7'$	$55^0\,17.0'$
$o:z = (0\bar{1}1):(212)$	$= 71^0\ 0'$	$70^0\,50.4'$.

Die Krystalle sind nach b ziemlich vollkommen spaltbar. Die optische Axenebene ist parallel b.

Die Brachyaxe halbirt den spitzen Winkel der optischen Axen und ist die Richtung der grössten optischen Elasticität, so dass also der Charakter der Doppelbrechung negativ ist.

Zwei Schliffe nahezu parallel (100) und (001) ergaben folgende Werthe für die Axenwinkel und den mittleren Brechungsexponenten:

für rothes Licht: $2V = 69^0\,30'$
für Na-Licht: $2V = 69^0\,46'$ $\beta = 1.52$
für grünes Licht: $2V = 70^0\,20'$.

Da die richtige Orientirung der Schliffe sehr schwierig auszuführen ist, haben diese Werthe nur approximative Gültigkeit.

Im Schmelzröhrchen erweichen die Krystalle bei 138°, schmelzen bei 140°, bei 142° vollständige Schmelzung.

Die Substanz verliert bei 110° getrocknet nichts an Gewicht, ist also wasserfrei; bei Prüfung auf Stickstoff wurde keine Spur Stickstoff gefunden. Die wässrige Lösung ist geschmacklos und bewirkte bei dem Gehalt von ca. 12 pCt. Substanz nicht die geringste Ablenkung im Polarisationsapparat von Schmidt & Haensch mit doppelter Keilcompensation, wogegen nach 10 Minuten langem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine stark rechtsdrehende Lösung entstand. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung trat keine Reduction ein:

Die Analyse ergab:

Procente:	C 45.50, 45.56,	H 7.47, 7.365,	O 47.07, 47.03
Mittel	» 45.53,	» 7.42,	» 47.05.

welcher Zusammensetzung die empirische Formel $C_9H_{18}O_7$ entspricht (ber. daraus C 45.38, H 7.56, O 47.06).

Zur Darstellung des Products der Hydrolyse wurden 20 g mit 100 ccm 5procentiger Schwefelsäure ½ Stunde gekocht, die Flüssigkeit dann mit fein geschlemmtem Baryumcarbonat bis zur Ausfällung der Schwefelsäure versetzt, filtrirt und verdampft bis zu kleinem Volumen. Aus der bräunlichgelben Lösung schieden sich bei längerem Stehen kleine weisse Krystalle ab, deren Menge bei Zusatz von Alkohol zu-

nahm. Als nach mehreren Tagen keine Zunahme der Ausscheidung bemerkbar war, wurde die Mutterlauge abfiltrirt und die krystallisirte Substanz in Wasser gelöst und über Schwefelsäure verdampft bis zur Trockne. Rückstand: Krusten kleiner Krystalle, etwas gelblich; Gewicht 10 g = 50 pCt. des Galactits[1]).

Dieser Zucker schmolz bei 160—164°, (160° Beginn der Schmelzung, 164° völlig geschmolzen). 20.6 ccm einer 1.0015 pCt. Zucker enthaltenden Lösung reducirten 40 ccm unverdünnter Fehling'scher Kupferlösung, woraus sich berechnet, dass 180 Theile Zucker 384, 1 Theil CuO oder 1 Mol. 4.85 Mol. CuO reduciren; nach Soxhlet ist für Galactose das Verhältniss 1 : 49.

Die Polarisation im Schmidt und Haensch ergab als spec. Drehung α_D = 81.55 und 81.67. Eine Lösung mit 14.19 pCt. Zucker, dem spec. Gew. 1.059 drehte bei 16° im 200 mm-Rohr 70.8° (α (j) 70.8); eine andere Lösung mit 11.75 pCt. Zucker, dem spec. Gew. 1.047 drehte bei 14° frisch bereitet α (j) = 63.6°, nach 12 Std. 57.95°, aus welcher Bestimmung sich für α_D = 81.67 berechnet.

Das Azon wurde von 1.5 g mittels 3 g salzsaurem Phenylhydrazin und 4.5 g essigsaurem Natrium dargestellt; die Mischung im Wasserbade erhitzte, schied nach 10 Min. gelbe Nadeln ab, deren Menge rasch zunahm; nach 1½ Std. wurde der Niederschlag abgesogen und, wie vorgeschrieben, gewaschen. Das so gewonnene Azon schmolz bei raschem Erhitzen bei 186° und kommt der Schmelzpunkt dem des Phenylgalactosazons sehr nahe.

Aus diesen Bestimmungen folgt, dass das untersuchte Spaltungsproduct des Galactids aus Galactose besteht.

Die stark braune Mutterlauge von der Galactose ist auf die darin enthaltenen Substanzen noch nicht näher untersucht; sie reducirt Fehling'sche Lösung, dreht mit Thierkohle entfärbt α_D = 68.08, enthält somit noch grössere Mengen Galactose.

Da anderweite Untersuchungen des Galactits noch nicht gemacht sind, verzichte ich auf jede Aeusserung bezüglich seiner Constitution; der Name rechtfertigt sich aber insofern (abgesehen davon, dass die Bezeichnungen Galactin, Galactan u. a. bereits verwendet sind), als der Körper vielleicht zu den Substanzen wie Quercit u. a. m. gehören dürfte, oder zu einer Klasse von Verbindungen der Zucker, deren E. Fischer so viele darstellte.

Königsberg i/Pr., Agriculturchem. Univ.-Laboratorium.

[1]) Beim Verdampfen einer andern Lösung an der Luft entstanden schönegrössere Prismen (Galactose-Hydrat), aus denen beim Umkrystallisiren Krusten kleiner undeutlicher Krystalle erhalten wurden, von 14.6 g Galactit 7.1 g. = 48.6 pCt.

161. A. Reychler: Ueber Camphenbromid.

(Eingegangen am 21. März.)

Durch die Veröffentlichung der Herren E. Jünger und A. Klages über Bromderivate des Camphens und Hydrocamphens[1]) sehe ich mich genöthigt, mit der Mittheilung meiner Beobachtungen über dasselbe Thema nicht länger zurückzuhalten.

Wenn man das Camphen nach Wallach's Methode[2]) in ätheralkoholischer Lösung bromirt, das Reactionsproduct mit Wasser ausfällt und im Dampfstrome destillirt, so erhält man ein langsam übergehendes öliges Destillat, welches vielleicht eine einheitliche Substanz darstellt und jedenfalls nahezu den für die Formel $C_{10}H_{15}Br$ berechneten Bromgehalt aufweist (39.5 pCt. statt 37.2). Ich habe dieses rohe Hauptproduct nicht weiter gereinigt oder untersucht, sondern meine Aufmerksamkeit einem in nicht unbedeutender Menge in dem Destillirkolben zurückgebliebenen Nebenproduct zugewendet. Dieses bestand aus einer bräunlich gefärbten Masse, welche in der Kälte krystallinisch erstarrte und sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in eine farblose, bei 90° schmelzende (bei 88.5° erstarrende) Substanz umwandeln liess. Unter dem Mikroskop betrachtet erschienen die ziemlich grossen Krystalle als abgeplattete Prismen, sehr deutlich doppelbrechend. Durch Glühen mit Kalk wurde der Bromgehalt zu 53.93 pCt. gefunden, während für Camphenbromid theoretisch 54.05 pCt. zu erwarten sind. — Durch directes Erhitzen der Substanz mit einer alkoholischen Silbernitratlösung wurde der Bromgehalt viel zu niedrig gefunden.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Camphen in Petroläther-lösung bei einer Temperatur von —10° mit einem Mol. Brom versetzt. Das Gemenge wurde darauf mit verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisirte in nicht unbedeutender Menge (8 g aus 27.7 g Camphen) das schon oben beschriebene Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$. Der durch Filtration getrennte Körper konnte durch Umkrystallisiren auf den Schmelzpunkt 88—89° gebracht werden und enthielt 53.5 pCt. Brom. Das abfiltrirte ölige Hauptproduct wurde wie gewöhnlich im Dampfstrome destillirt und lieferte ein Destillat von Monobromcamphen und einen krystallisirbaren Rückstand. Aus letzterem wurde zum dritten Male das bei 90° schmelzbare Camphenbromid gewonnen.

Das Monobromcamphen habe ich nicht eingehend untersucht. In der Hoffnung, daraus durch Bromwasserstoffentziehung einen Kohlen-

[1]) Diese Berichte 29, 544. [2]) Ann. d. Chem. 230, 233.

wasserstoff $C_{10}H_{14}$ zu gewinnen, erhitzte ich die ungereinigte Substanz auf 170° mit einer Auflösung von Phenolkalium in Phenol. Das erwartete Resultat wurde jedoch nicht erzielt. Der Versuch könnte bei höherer Temperatur wiederholt werden.

162. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber ein Verfahren zur Reinigung von Alkoholen.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die fortschreitende Erschliessung der Terpengruppe hat während der letzten Jahre Anlass zur Ausbildung von Verfahren gegeben, welche gestatten, Alkohole von beigemengten indifferenten Verbindungen und namentlich von Kohlenwasserstoffen zu trennen. Auf viele dieser Verfahren sind Patente nachgesucht worden. Die meisten gründen sich auf die längst bekannte Thatsache, dass die Anhydride zweibasischer Säuren, z. B. der Bernsteinsäure, Phtalsäure, Camphersäure, bei dem Erhitzen mit Alkoholen nach der Gleichung:

$$R^I\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O + ROH = R^I\langle\begin{matrix}COOR\\COOH\end{matrix}$$

in Estersäuren übergehen, welche schwer flüchtig und in Alkalilauge bezw. Sodalösung löslich sind und daher entweder durch Abdestilliren oder durch Waschen ihrer alkalischen Lösung mit Aether etc. von leichter flüchtigen bezw. indifferenten Beimengungen getrennt werden können.

Andere Verfahren wandeln die betreffenden Alkohole in zusammengesetzte Ester einbasischer Säuren um, welche höher als die Alkohole sieden, und trennen die beigemengten flüchtigen neutralen Körper durch directe Destillation oder durch Destillation im Dampfstrom ab. Auch dabei handelt es sich um genau studirte Reactionen, welche nichts Neues bieten.

Es ist bekannt, dass die meisten Terpenverbindungen äusserst leicht zersetzlich sind, und dass viele derselben — und dazu gehören auch die Alkohole dieser Gruppe — längeres Erhitzen auf höhere Temperatur, schon für sich allein und namentlich in Anwesenheit starker Säuren, nicht ertragen, sondern dabei vielfach verändert werden, Umlagerungen erleiden oder unter Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe übergehen etc.

So kann man z. B. die Alkohole Geraniol, Citronellol etc. durch Erhitzen mit den Anhydriden der Phtalsäure, Bernsteinsäure oder Camphersäure in die entsprechenden Estersäuren umwandeln, während der Alkohol Linalool unter gleichen Bedingungen zersetzt wird.

Bekannt ist auch, dass die Terpenalkohole sich gegen alkalische Agentien im Allgemeinen weit beständiger als gegen saure Agentien erweisen.

Der geschilderte Sachverhalt veranlasst uns, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf ein von uns im Verlauf der letzten Jahre vielfach mit Nutzen zur Reinigung von Alkoholen angewandtes Verfahren zu lenken, welches die erwähnten Uebelstände vermeidet und ausserdem den Vortheil bietet, auf alle Alkohole anwendbar zu sein. Auch diese Methode beruht auf bekannten Reactionen.

Wenn man in die absolut ätherische Lösung eines Alkohols Natrium im fein vertheilten Zustande, zweckmässig in Form eines dünnen Drahtes bringt, so wird der betreffende Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur in das entsprechende Natriumalkoholat umgewandelt, das sich meist am Boden des Gefässes als gelatinöse oder feinpulverige Masse abscheidet.

Die besondere Vorsicht des Arbeitens in ätherischer Lösung braucht man indessen nicht bei der Darstellung aller Natriumalkoholate anzuwenden. So kann man z. B. behufs Darstellung des Linaloylnatriumalkoholats alsbald eine grössere Menge von Natrium in Linalool auflösen, wenn man die Operation im luftverdünnten Raume ausführt und dadurch dafür sorgt, dass der entwickelte Wasserstoff sofort entfernt wird. In diesem Falle darf man die Reaction durch Erwärmen unterstützen. Das unangegriffene Natrium wird nach dem Erkalten von der Auflösung des Linaloylnatriumalkoholats in überschüssigem Linalool getrennt, und danach das letztere im luftverdünnten Raume von der gebildeten Natriumverbindung abdestillirt. Es werden dabei nur geringe Mengen von Linalool in den aliphatischen Kohlenwasserstoff Linaloolen, $C_{10}H_{16}$, übergeführt. Andere Alkohole, z. B. Geraniol, ertragen aber eine solche Behandlung nicht.

Wenn man zu dem, in absolutem Aether vertheilten Natriumalkoholat die äquivalente Menge von Bernsteinsäureanhydrid oder besser Phtalsäureanhydrid bringt, so erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + NaOR = C_6H_4{<}\begin{matrix}COOR\\COONa\end{matrix}$$

die Umsetzung in phtalestersaures Natrium. Man lässt, damit diese vollständig geschieht, das Gemenge einige Tage bei Zimmertemperatur stehen. Fügt man nun Wasser hinzu, so geht beim Umschütteln das phtalestersaure Natrium in die wässrige Lösung, während im Aether überschüssiges Phtalsäureanhydrid, unangegriffener und regenerirter Alkohol etc. zurückbleiben. Die wässrige Lösung des phtalestersauren Natriums kann beliebig oft mit Aether etc. gewaschen und so völlig gereinigt werden.

Aus dieser Lösung lässt sich die freie Phtalestersäure durch Ansäuern und Ausäthern gewinnen. Bei Verarbeitung kohlenstoffreicher

Alkohole kann man durch concentrirte Alkalilauge das phtalestersaure Natrium auch aussalzen, welches sich in der Regel über der alkalischen Flüssigkeit als dickflüssige Seife sammelt.

Die freie Phtalestersäure oder das phtalestersaure Natrium lassen sich durch alkoholische Kalilauge bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden verseifen. Das Fortschreiten und die Beendigung dieses Processes lassen sich nach dem Auskrystallisiren der in Alkohol bezw. alkoholischer Kalilauge schwerlöslichen, neutralen phtalsauren Alkalisalze leicht beurtheilen.

Wenn man die davon abgegossene alkoholische Lösung mit einer ausreichenden Menge Wassers versetzt, so scheiden sich die in Freiheit gesetzten, in Wasser schwer oder unlöslichen Alkohole als Oel ab.

Campher säureanhydrid darf man an Stelle von Phtalsäureanhydrid bei diesem Verfahren nicht anwenden, da das erstere unter den angegebenen Bedingungen äusserst schwierig verseifbare Campherestersäuren liefert. Um zu den verseifbaren Campherestersäuren zu gelangen, muss man Camphersäureanhydrid mit dem betreffenden Alkohol erhitzen.

Wie man ersieht, lässt sich die beschriebene Alkoholreinigung ohne jede Temperatursteigerung und ohne Anwendung stark saurer Agentien ausführen. Die Nachtheile der Methode bestehen in der Schwierigkeit, die Alkohole annähernd quantitativ in ihre Natriumverbindungen überzuführen, und in der leichten Dissociirbarkeit der letzteren. Bei Verarbeitung der Terpenalkohole betragen die Ausbeuten an Reinproduct gewöhnlich 40—60 pCt. vom Gewicht des angewandten Rohmaterials.

---

163. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Verbindungen der Citronellalreihe.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Im Verlauf der letzten Jahre hat der Eine von uns wiederholt über die Verbindungen der Citralreihe berichtet, welche besondere Beachtung verdienen, weil mehrere Glieder derselben, so z. B. der primäre ungesättigte Alkohol Geraniol,

$$CH_3\dot{C}:CH.CH_2.CH_2.\dot{C}:CH.CH_2OH,$$
$$\quad CH_3 \qquad\qquad CH_3$$

der zugehörige Aldehyd Citral,

$$CH_3\dot{C}:CH.CH_2.CH_2.\dot{C}:CH.COH$$
$$\quad CH_3 \qquad\qquad CH_3$$

und der tertiäre ungesättigte Alkohol Linalool,

$$CH_3C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)OH.CH:CH_2$$

sich in grosser Menge in vielen ätherischen Oelen vorfinden.

Die chemische Constitution der genannten Substanzen ist aufgeklärt.

Als aliphatische Bestandtheile mancher ätherischer Oele spielen ausser den Gliedern der Citralreihe die um zwei Atome Wasserstoff reicheren Verbindungen der Citronellalreihe eine wichtige Rolle. Die Richtigkeit dieses Satzes ergiebt sich aus den nachstehenden Darlegungen.

Wir führen zunächst die zur Zeit bekannten Verbindungen der Citronellalreihe an, indem wir der bequemeren Uebersicht wegen, dem Namen einer jeden einzelnen Verbindung alsbald die Constitutionsformel hinzufügen, welche ihr nach den von uns angestellten, weiter unten beschriebenen Versuchen zukommt.

1. Citronellal,

$$CH_3C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COH.$$

Dieser Aldehyd findet sich in vielen ätherischen Oelen, so z. B. im Melissenöl[1]), Citronellaöl (dem ätherischen Oel von Andropogon nardus[2]) und im Oel von Eucalyptus maculata var. citriodora[3]) etc. vor und ist aus Citronellaöl durch Darstellung der krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit leicht zu gewinnen. Zu dem Ende wird die Auflösung von Citronellaöl im gleichen Volum Aether mit Natriumbisulfitlösung bis zum Eintreten der Reaction geschüttelt, worauf man sofort möglichst stark kühlt. Nach Verlauf von einigen Stunden presst man die ausgeschiedene Krystallmasse stark ab und befreit sie durch Schütteln mit Aether von anhaftendem Oele. Wenn man die Lösung während des Krystallisirens der Doppelverbindung auch nur gelinde erwärmt, so wird die letztere zunächst gallertartig und verflüssigt sich darauf. Die Zerlegung der mit Aether gut ausgewaschenen Doppelverbindung muss ebenfalls mit einiger Vorsicht geschehen, da reines Citronellal ein äusserst leicht veränderlicher Aldehyd ist. Man verreibt zweckmässig die Krystalle mit kaltem Wasser, schichtet Aether über den Brei und fügt in kleinen Portionen und unter Umrühren Natronlauge schliesslich im Ueberschuss hinzu. Unter diesen

---

[1]) F. Semmler, diese Berichte 24, 208.

[2]) F. D. Dodge, Am. Chem. Journ. 1890, 456. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 1872, 7. C. R. A. Wbrigt ibid. 1875, 1.

[3]) Ber. von Schimmel & Co. 1891. E. Kremers, Americ. Chem. Journ. 14, 203.

Umständen wird das in Freiheit gesetzte Citronellal vom Aether aufgenommen, ehe die Natronlauge zersetzend darauf einwirken kann.

Citronellal siedet unter Atmosphärendruck bei 205—208°, unter 25 mm Druck bei 103—105°. Volumgewicht bei 17.5° = 0.8538.

Es ist optisch rechtsdrehend:

Polarisation $[\alpha]_D + 12^0\,30'$.

Brechungsindex $n_D = 1.4481$.

Molekularrefraction: Ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 47.92.

Gef. 48.29.

2. Citronellaldoxim,

$$CH_3C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH:NOH.$$

Diese Verbindung hat F. W. Semmler (diese Berichte 26, 2255) dargestellt, welcher darüber folgende Angaben macht:

Citronellaldoxim ist ein unter 14 mm bei 135—136° siedendes Oel.

Vol. Gew. bei 20° 0.9055.

Brechungsindex $n_D = 1.4763$.

Molekularrefraction: Ber. für $C_{10}H_{18}NOH$ = 51.95.

Gef. 52.67.

3. Nitril der Citronellsäure,

$$CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2CN$$

von F. W. Semmler (diese Berichte 26, 2255) durch Erhitzen von Citronellaldoxim mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

Dasselbe ist ein unter 14 mm Druck bei 94° siedendes Oel.

Vol. Gew. bei 20° 0.8645.

Brechungsindex $n_D = 1.4545$.

Molekularrefraction: Ber. für $C_{10}H_{17}N$ = 47.54.

Gef. 47.43.

4. Citronellsäure,

$$CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$$

Dieselbe ist sowohl von F. W. Semmler[1]) als auch von E. Kremers[2]) durch Oxydation von Citronellal mit Silberoxyd dargestellt worden und lässt sich, wie F. W. Semmler (diese Berichte 26, 2256) gezeigt hat, weit bequemer durch Verseifen des Citronellnitrils mit alkoholischer Kalilauge erhalten.

Die Citronellsäure ist ein unter Atmosphärendruck bei 257° unter 10 mm Druck bei 143.5° siedendes Oel, dessen Geruch an den der Caprinsäure erinnert.

---

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

Vol. Gew. bei 20° = 0.9308.
Brechungsindex n_D = 1.4545.
Molekularrefraction: Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$ = 49.60.
Gef. 49.50.

5. Citronellol,

$$CH_3C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2OH$$

hat zuerst Frank D. Dodge[1]) durch Reduction von Citronellal mit Natriumamalgam und Essigsäure dargestellt, welcher diesen Alkohol als ein unter Atmosphärendruck bei 225—230° siedendes, angenehm nach Rosen riechendes Oel beschreibt.

Citronellal ist, wie wir bereits hervorgehoben haben, ein äusserst veränderlicher Aldehyd. Die Reduction desselben zum Citronellol muss daher unter besonderen Vorsichtsmaassregeln geschehen, wenn man diesen Alkohol in reinem Zustande gewinnen will. Man verfährt dabei zweckmässig wie folgt:

50 Theile Citronellal werden in 6 bis 700 Theilen absoluten Alkohols gelöst. In die Lösung trägt man in kleinen Portionen 1000 Theile fünfprocentigen Natriumamalgams und 150 Theile Eisessig mit der Vorsicht ein, dass die Flüssigkeit stets schwach sauer reagirt und jede erhebliche Temperatursteigerung vermieden wird. Man stellt den Kolben in Eiswasser, wenn die Reaction zu stürmisch verläuft. Nach Beendigung derselben setzt man 50—60 Theile Kaliumhydrat hinzu und kocht einige Stunden am Rückflusskühler, um unverändertes Citronellal zu zerstören. Man fügt darauf Wasser hinzu und destillirt das gebildete Citronellol im Dampfstrom über. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der Theorie. Citronellol ist durch Ueberführung in das entsprechende phtalestersaure Natriumsalz[2]) leicht zu reinigen und wird schliesslich im luftverdünnten Raume übergesiedet.

Reines Citronellol siedet unter 17 mm Druck bei 117—118°.

Vol. Gew. bei 17.5° 0.8565.
Optisches Drehvermögen $[\alpha]_D = +4°\,0'$ bei 17.5°.
Brechungsindex n_D = 1.45659.
Molekularrefraction: Ber. für $C_{10}H_{20}O$ = 49.26.
Gef. 49.57.

Der Geruch des vorstehend beschriebenen d-Citronellols ist dem des Geraniols sehr ähnlich, nur etwas voller und süsslicher.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O$.
Procente: C 76.92, H 12.82.
Gef. » » 76.89, » 13.17.

---

[1]) Americ. Chem. Journ. 1890, 456.

[2]) Siehe das in der vorstehenden Mittheilung von P. Krüger und dem Einen von uns beschriebene Verfahren.

Während Citronellal eine äusserst leicht veränderliche Verbindung ist, erweist sich der zugehörige Alkohol Citronellol als eine relativ beständige Substanz.

Citronellol lässt sich mit grosser Leichtigkeit in zusammengesetzte Ester umwandeln.

Citronellylacetat,

$$CH_3\dot{C}:CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,\dot{C}H\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,CO\,.\,CH_3$$
$$\qquad\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad CH_3$$

bildet sich in quantitativer Ausbeute, wenn man Citronellol mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden erhitzt. Citronellylacetat siedet unter 15 mm Druck bei 119—121°.

Vol. Gew. bei 17.5° = 0.8928.

Optisches Drehvermögen bei 17.5° $[\alpha]_D = +2.37°$.

Brechungsindex bei 17.5° $n_D = 1.4456$.

Molekularrefraction: Ber. für $C_{12}H_{22}O_2$ = 58.81.

Gef. 59.56.

Citronellylformiat,

$$CH_3\,.\,\dot{C}:CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,\dot{C}H\,.\,CH_2\,.\,CH_2O\,.\,COH$$
$$\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad CH_3$$

entsteht, wenn man Citronellol, in wasserfreier Ameisensäure gelöst, zwei Tage stehen lässt.

Der Ameisensäureester siedet etwas niedriger als Citronellol, nämlich unter 10 mm Druck bei 97—100°, während unter gleichem Druck Citronellol bei 108—109° übergeht. Citronellylformiat wird durch Verseifen quantitativ in Ameisensäure und Citronellol zerlegt[1]).

Wenn man Citronellol mit zehnprocentiger Schwefelsäure schüttelt, so nimmt es leicht 1 Mol. Wasser auf, indem voraussichtlich ein zweiatomiger Alkohol von der Formel

$$CH_3\,.\,\dot{C}(OH)\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,\dot{C}H\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,OH$$
$$\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad CH_3$$

entsteht, welcher unter 10 mm Druck bei 144—146° als zähflüssiges farbloses Oel übergeht. Wasserentziehende Mittel, wie ein Gemenge aus Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, regeneriren daraus Citronellol. Die glatte Bildung eines cyclischen Kohlenwasserstoffs durch directe Wasserabspaltung aus Citronellol ist bislang nicht gelungen.

---

[1]) Anmerkung. Auch Geranylformiat,

$$CH_3\dot{C}:CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,\dot{C}:CH\,.\,CH_2O\,.\,COH\,,$$
$$\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad CH_3$$

welches sich bei längerem Stehen einer Auflösung von Geraniol in krystallisirbarer Ameisensäure bildet, siedet niedriger als Geraniol. Unter 15 mm Druck geht Geranylformiat bei 113—114°, Geraniol dagegen bei 118—120° über.

Versuche zur Feststellung der Constitution der, der Citronellalreihe angehörigen Verbindungen.

F. W. Semmler [1]) sowohl als auch E. Kremers [2]) haben die Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$ durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung bereits in eine Dioxydihydrocitronellsäure, $C_{10}H_{18}(OH)_2O_2$ umgewandelt. F. W. Semmler hat die Säure in Form eines zähflüssigen Syrups erhalten, und die freie Säure wie auch ihr Silbersalz mit gut stimmenden Zahlen analysirt. Semmler constatirt, dass die Dioxydihydrocitronellsäure kein Lacton liefert und bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure in eine zweibasische, bei 83° schmelzende Säure von der Formel $C_7H_{12}O_4$ übergeht, welche er vorläufig, als verschieden von der hierunter genau erörterten β-Methyladipinsäure,

$$HO_2C.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CO_2H,$$

ansprechen zu sollen glaubt.

Diese Folgerung hat sich nicht als zutreffend erwiesen. Sowohl Citronellsäure, als auch Citronellal und Citronellol gehen in *d*.β-Methyladipinsäure vom Schmp. 84—85° über, wenn man an die doppelte Bindung derselben mittels verdünnter Chamäleonlösung zunächst zwei Hydroxylgruppen lagert und die entstandenen dihydroxylirten Körper mit Chromsäure und Schwefelsäure weiter oxydirt.

Wir erläutern den Process durch Beschreibung eines mit Citronellal ausgeführten Versuchs:

20 Theile Citronellal werden mit ca. 1000 Theilen Eiswasser geschüttelt und allmählich mit der Auflösung von 40 Theilen Kaliumpermanganat in 1000 Theilen Eiswassers versetzt. Citronellal geht dabei in Lösung. Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit wird unter Zusatz von 40 Theilen Kaliumbichromat und 50 Theilen Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis völlige Reduction der Chromsäure eingetreten ist. Die Flüssigkeit wird durch Destillation im Dampfstrom concentrirt. Die ersten Antheile des Destillats enthalten reichliche Mengen von Aceton, welches daraus in Form seines bei 94° schmelzenden *p*-Bromphenylhydrazons abgeschieden werden kann. Ein Molekül Citronellal sollte, die Richtigkeit der für dasselbe angeführten Formel vorausgesetzt, bei der Oxydation ein Molekül Aceton liefern. Wir haben auf die soeben angegebene Weise aus den ersten Destillaten mehr als 50 pCt. der theoretischen Menge von Aceton isolirt.

Die durch Destillation im Dampfstrom concentrirte Lösung wird durch Zusatz von Soda von Chromverbindungen befreit und abermals

---

[1]) Diese Berichte 26, 2256.

[2]) Amer. chem. Journ. 14, 203.

bei gelinder Wärme mit Kaliumpermanganat behandelt, bis die Lösung desselben nicht mehr schnell entfärbt wird. Man filtrirt vom Manganschlamm ab, fällt die gebildete Oxalsäure durch Calciumchlorid, filtrirt abermals, säuert stark mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten eine gewöhnlich bald krystallisirende Säure, welche, wenn erforderlich, durch Umwandlung in ihr schwer lösliches Kupfersalz weiter gereinigt wird. Die Säure wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn leicht aufgenommen und aus der Benzollösung durch Ligroïn in Nadeln gefällt. Die Fällung ist gelatinös, solange der Säure geringe Verunreinigungen noch anhaften. Die reine Säure schmilzt bei 84—85°. Eine 33procentige wässrige Lösung derselben dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls im 1 Decimeterrohr 2° nach rechts. Sie hat sich als völlig identisch mit der von F. W. Semmler[1]) und neuerdings wiederholt auch von uns aus *d*-Pulegon dargestellten, unter 14.5 mm Druck bei 210—212° siedenden, bei 84.5° schmelzenden *d*-β-Methyladipinsäure, $HO_2C.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \cdot}{C}}H.CH_2.CO_2H$, erwiesen.

Die β-Methyladipinsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; es giebt mithin eine *d*- und *l*-Configuration und ausserdem eine racemische Form der β-Methyladipinsäure.

Mehrere Forscher sind dieser Säure begegnet und haben ihren Schmelzpunkt etwas verschieden gefunden. Die in der Literatur verzeichneten Schmelzpunktsangaben schwanken zwischen 82—96°. Es erklärt sich dies in einfacher Weise dadurch, dass einige der betreffenden Beobachter Gemenge von der racemischen und einer optisch activen β-Methyladipinsäure verarbeitet haben.

β-Methyladipinsäure ist aus Menthol bezw. Ketomenthylsäure (Dimethyl-2.6-octanon-3-säure-8) von Arth[2]), sowie von Beckmann und Mehrländer[3]) dargestellt worden, F. W. Semmler hat sie, wie schon bemerkt, durch Oxydation von Pulegon erhalten, Manasse und Rupe[4]) haben sie durch directe Oxydation von Menthon bereitet und A. v. Baeyer und E. Oehler[5]) haben ihre Bildung bei der Oxydation der Dimethyl-2.6-octanol-3-säure-8 constatirt. Endlich haben auch Barbier und Bouveault die β-Methyladipinsäure wiederholt in den Händen gehabt, worauf wir später zurückkommen werden.

Die Constitution der β-Methyladipinsäure ergiebt sich aus ihren Eigenschaften und ihrer Darstellung.

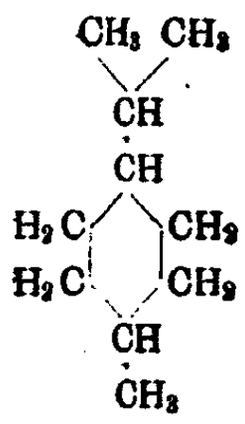
β-Methyladipinsäure giebt zwar ein unbeständiges Anhydrid[6]), wenn man sie mehrere Stunden mit Acetylchlorid kocht, sie spaltet

[1]) Diese Berichte 25, 3515. [2]) Ann. Chim. Phys. 7, 433.
[3]) Ann. d. Chem. 289, 378. [4]) Diese Berichte 27, 1818.
[5]) Diese Berichte 29, 30.
[6]) Manasse und Rupe, diese Berichte 27, 1821.

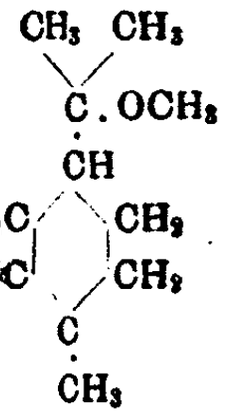
aber bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt kein Wasser ab, sondern lässt sich, wie schon bemerkt wurde, unter 15 mm Druck bei 210—212° unverändert übersieden.

Die nach der Formel $C_5H_{10}(CO_2H)_2$ zusammengesetzte zweibasische Säure kann daher nicht eine substituirte Bernsteinsäure oder Glutarsäure sein, sondern zwischen ihren beiden Carboxylen müssen sich mindestens 4 in einer Reihe angeordnete Kohlenstoffatome befinden. Die Säure $C_7H_{12}O_4$ geht bei der Oxydation mit Chamäleonlösung in eine Oxysäure[1]) von der Formel $C_7H_{12}O_5$ über, welche, wenn man sie aus ihren Salzen in Freiheit setzt, eine bei 60—65° schmelzende Lactonsäure von der Formel $C_7H_{10}O_4$ liefert. Die Säure $C_7H_{12}O_4$ muss demnach ein tertiäres Wasserstoffatom und mithin auch eine Methylgruppe enthalten und wird durch die soeben besprochenen Versuche mit aller Schärfe als eine methylirte Adipinsäure charakterisirt. Ueber die Stellung des Methyls im Molekül der Säure giebt ihre Bildung aus Menthol, Menthon und Pulegon willkommenen Aufschluss.

Menthol ist ein secundärer Alkohol, welcher sich von Hexahydrocymol:



ableitet, denn Brühl[2]) hat dargethan, dass daraus das bei 175° siedende *p*-Cymol erhalten wird, wenn man Menthol durch Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 250—280° vorsichtig oxydirt. Ausserdem hat A. v. Baeyer[3]) nachgewiesen, dass ein aus dem Methyläther des Terpineols:



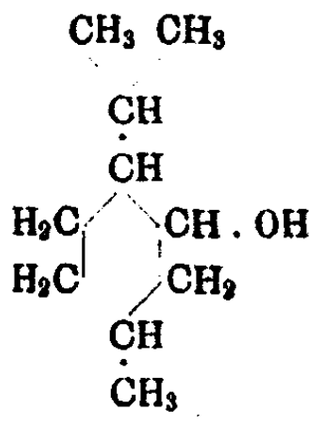
---

[1]) F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3516.
[2]) Diese Berichte 24, 3374.
[3]) Diese Berichte 26, 2270, 2560 und 2561.

dargestellter Dihydroterpineolmethyläther durch Behandlung mit Eisessig, Bromwasserstoff und Destillation des resultirenden Bromids mit Chinolin in ein und dasselbe, bei 167.5° siedende, durch ein bei 146° schmelzendes Nitrosochlorid scharf gekennzeichnete Menthen $C_{10}H_{18}$ übergeht, welches leicht auch durch Wasserabspaltung aus Menthol erhalten werden kann. Nach der nunmehr festgestellten Constitution des Terpineols erscheint die Umwandlung des Dihydroterpineolmethyläthers in Menthen zwar nicht mehr so einfach wie früher; bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem entsprechenden Bromid muss vielmehr auch eine Verschiebung der doppelten Bindung eintreten. Darüber lässt indessen auch diese Umwandlung keinen Zweifel, dass das Menthol, ebenso wie das Terpineol, von einem hydrirten *p*-Cymol abzuleiten ist und dass im Menthol die Isopropylgruppe zu der Methylgruppe, wie im Cymol, in der Parabeziehung steht.

Vor wenigen Monaten haben E. Jünger und A. Klages (diese Berichte 29, 314) durch Salzsäureabspaltung aus dem Menthonchlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, und Dehydrirung des dabei gebildeten Tetrahydrochlorcymols, $C_{10}H_{17}Cl$, mittels Brom und Chinolin, wobei das bekannte 3. Chlorcymol, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}l . \overset{4}{C}_3H_7$, entsteht, diesen Thatbestand nochmals mit aller Schärfe nachgewiesen. E. Beckmann und H. Eichelberg (diese Berichte 29, 418) haben endlich einem bei 79—80° schmelzenden Dibrommenthon, $C_{10}H_{16}Br_2O$, durch Erhitzen mit Chinolin 2 Mol. Bromwasserstoff entzogen und dabei Thymol erhalten. Es ergiebt sich daraus von Neuem die Parabeziehung von Methyl und Isopropyl im Menthol und Menthon.

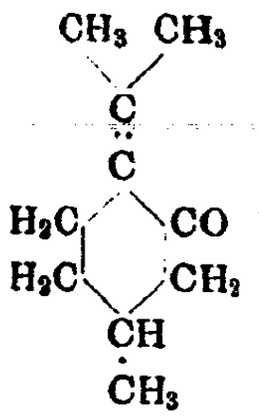
Aus der Bildung einer Methyladipinsäure aus dem Menthol, einem sich vom Hexahydro-*p*-cymol ableitenden secundären Alkohol, folgt aber in diesem Falle mit grösster Sicherheit einerseits, dass Menthol die Formel:



zukommt und andererseits, dass die betreffende Methyladipinsäure nur eine nach der Formel $HO_2C . CH_2 . CH_2 . \underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H . CH_2 . CO_2H$ zusammengesetzte β-Methyladipinsäure sein kann. Die von Arth,

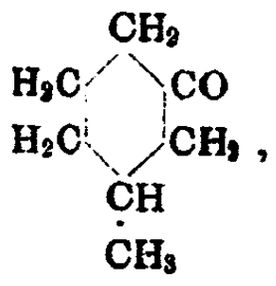
Beckmann und Mehrländer, sowie von A. v. Baeyer und E. Oehler constatirte Bildung von Dimethyl-2.6-octanon-3-säure-8 (Ketomenthylsäure), $CH_3.\dot{C}H.CO.CH_2.CH_2.\dot{C}H.CH_2.CO_2H$ ($\dot{C}H_3$ und $\dot{C}H_3$), als des ersten Abbauproductes des Menthols, steht mit dieser Auffassung in jeder Beziehung im Einklang.

Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, ist ein dehydrirtes Menthon, denn Beckmann und Pleissner[1]) haben dargethan, dass Pulegon sich unschwer zu Menthol reduciren lässt. F. W. Semmler[2]) hat nachgewiesen, dass die Aethylenbindung des Pulegons sich nur an der durch die nachstehende Formel:



gekennzeichneten Stelle befinden kann, weil das Pulegon von oxydirenden Agentien alsbald in Aceton, $CH_3.CO.CH_3$, und β-Methyladipinsäure, $HO_2C.CH_2.CH_2.\dot{C}H.CH_2.CO_2H$ ($\dot{C}H_3$), zerlegt wird. Pulegon ist rechtsdrehend und liefert bei der Oxydation reine *d*-β-Methyladipinsäure vom Schmp. 84.5°.

Die vorstehende Auffassung von der Constitution des Pulegons ist neuerdings von O. Wallach[3]) noch weiter durch den Nachweis gestützt worden, dass Pulegon bei längerem Erhitzen mit Ameisensäure am Rückflusskühler oder mit Wasser im Autoclaven auf 250° in Aceton und das bei 169° siedende cyclische Methylhexenon (Methyl-1-cyclohexanon-5):



zerfällt.

Wir haben die Constitution der β-Methyladipinsäure nochmals eingehend begründet und ihre Beziehungen zum Menthon und Pulegon

---

[1]) Ann. d. Chem. 262, 32. [2]) Diese Berichte 25, 3515.
[3]) Ann. d. Chem. 289, 336.

ausführlich dargelegt, weil diese Verhältnisse für das Verständniss der nachfolgend beschriebenen Versuche von wesentlicher Bedeutung sind.

Da Citronellol unter der Einwirkung oxydirender Agentien in Aceton und β-Methyladipinsäure zerlegt wird, so kann diesem Alkohol nur eine der beiden folgenden Formeln:

I. $CH_3 . \underset{\cdot}{C}(CH_3) : CH . CH_2 . \underset{\cdot}{C}H(CH_3) . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$

oder

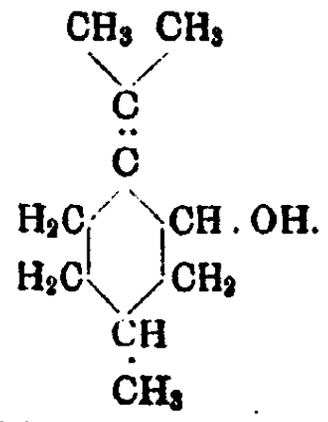
II. $CH_3 . \underset{\cdot}{C}(CH_3) : CH . CH_2 . CH_2 . \underset{\cdot}{C}H(CH_3) . CH_2 . CH_2OH$

zukommen. Die nachstehenden Versuchsergebnisse zeigen, dass die zweite Formel die Constitution des Citronellols zum Ausdruck bringt.

Umwandlung des Citronellals in einen cyclischen Alkohol.

Citronellol ist, wie wir bereits hervorgehoben haben, eine zur Ringschliessung nicht sehr geneigte Verbindung. Gerade entgegengesetzt verhält sich aber das Citronellal, welches cyclische Derivate liefert, sobald man darauf starke Säuren einwirken lässt.

Isopulegol,



Ein cyclischer Alkohol, welchen wir vorläufig als Isopulegol bezeichnen, wird aus Citronellal unter folgenden Bedingungen erhalten:

Gleiche Gewichtstheile von Citronellal und Essigsäureanhydrid werden entweder für sich allein 10—12 Stunden im Autoclaven auf 180—200° oder nach Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat 15—20 Stunden im Oelbade auf 150—160° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Soda gewaschen und sodann im Dampfstrome destillirt. Es besteht aus einem rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff, unverändertem Citronellal und dem Essigsäureester eines cyclischen Alkohols, welcher dem Menthylacetat sehr ähnlich riecht. Man verseift mit alkoholischer Kalilauge, welche das noch vorhandene Citronellal verharzt. Der so gewonnene, durch Destillation im Dampfstrome isolirte Alkohol siedet unter 15 mm Druck bei 85—95° und dreht in Folge beigemengten Kohlenwasserstoffs schwach nach rechts. Die Ausbeute an rohem Alkohol beträgt etwa 50 pCt. vom Gewicht

des angewandten Citronellals. Der Alkohol ist durch Umwandlung in das entsprechende phtalestersaure Natriumsalz leicht zu reinigen. Er siedet unter 13 mm Druck scharf bei 91°.

Volumgewicht bei 17.5° = 0.9154.
Opt. Drehvermögen im 1 Decimeterrohr = — 2° 40′.
Brechungsindex n_D = 1.47292.
Molekularrefraction: Ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 47.16.
Gef. 47.20.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O$.

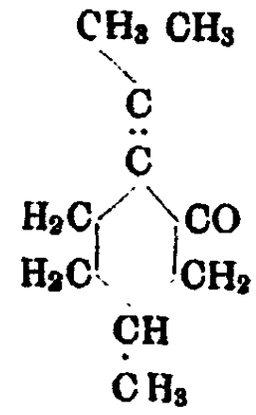
Procente:	C 77.92,		H 11.69.	
Gef.	»	» 76.00, 76.24,	» 12.12, 11.81.	

Die Analysen sind erst nach längerer Aufbewahrung des Alkohols ausgeführt worden, weshalb die Zahlen für Kohlenstoff zu niedrig ausgefallen sind. Wir haben diese Erscheinung sehr häufig bei der Analyse von ungesättigten Verbindungen der Terpengruppe beobachtet; sie dürfte darauf beruhen, dass die betreffenden Substanzen aus der Luft geringe Mengen von Sauerstoff aufgenommen haben.

Der Alkohol besitzt einen mentholartigen Geruch. Wir haben denselben, wie auch die oben mitgetheilte Formel ersehen lässt, alsbald als den secundären Alkohol angesprochen, welcher dem Pulegon entspricht. Wir zögern aber noch, ihn als Pulegol zu bezeichnen, weil der angegebene Siedepunkt auffallend niedrig ist. Pulegon lässt sich nicht glatt zu Pulegol reduciren, weil dabei immer Menthol als Nebenproduct entsteht. Ein aus Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, durch Reduction in alkoholischer Lösung mit berechneten Mengen von Natrium hergestelltes Pulegol, $C_{10}H_{18}O$, war nicht frei von Menthol, dürfte aber zum weitaus grössten Theil aus Pulegol bestehen. Dieses Präparat siedete unter 14 mm Druck erst um 105°. Pulegol aus Citronellal und Pulegon dargestellt drehen aber die Ebene des polarisirten Lichtstrahles in gleicher Weise nach links und haben denselben Geruch.

Es ist uns bislang nicht gelungen, die Ursache der Siedepunktsunterschiede zwischen den beiden, aus verschiedenen Ausgangsmaterialien dargestellten Pulegolen in befriedigender Weise aufzuklären. Aus diesem Grunde haben wir das aus Citronellal erhaltene Pulegol vorläufig als Isopulegol bezeichnet.

Isopulegon,



Isopulegol geht äusserst leicht in ein Keton über, wenn man es in Eisessiglösung mit der berechneten Menge von Chromsäure oxy-

dirt. Die Versuche, das entsprechende Keton im völlig reinen Zustande zu erhalten, sind bislang misslungen, weil immer unter Acetonabspaltung eine theilweise noch weitergehende Oxydation eintrat. Pulegon giebt mit Natriumbisulfit, wenn auch nur schwierig [1]), eine krystallisirende Doppelverbindung. Diese haben wir aus den ketonartigen Oxydationsproducten des Isopulegols noch nicht darzustellen vermocht. Das aus dem Isopulegol von uns gewonnene Keton siedet unter 13 mm Druck bei 85—90°, während das aus Poleyöl mittels der Bisulfitdoppelverbindung isolirte Pulegon wiederum höher, nämlich unter 14 mm Druck bei 99—101° überging. Dagegen drehte das Pulegon aus Isopulegol ebenso wie das aus Poleyöl isolirte Pulegon die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts.

Pulegon aus Poleyöl liefert, wenn man es mit Hydroxylamin erwärmt, wie Beckmann und Pleissner [2]) gezeigt haben, ein Oxim, $C_{10}H_{19}NO_2$, welches die Elemente des Wassers mehr als das normale Oxim enthält und nach unseren Beobachtungen bei 147° schmilzt. Dieses Oxim haben wir aus dem Pulegon aus Isopulegol bislang nicht gewonnen.

Das normale, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige bei 118—119° schmelzende Oxim des Pulegons hat O. Wallach [3]) kennen gelehrt.

Wir haben constatirt, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das aus Isopulegol erhaltene Pulegon zwei isomere Oxime entstehen und zwar ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, welches bei 120—121° schmilzt und identisch mit dem von O. Wallach bereiteten bei 118—119° schmelzenden Oxim sein dürfte, und ein isomeres mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges bei 134° schmelzendes Oxim.

Analyse des bei 120—121° schmelzenden Oxims: Ber. für $C_{10}H_{17}NO$.
Procente: C 71.86, H 10.18, N 8.36.
Gef. » » 71.78, » 10.17, » 8.35.

Analyse des bei 134° schmelzenden Oxims: Ber. für $C_{10}H_{17}NO$.
Procente: C 71.86, H 10.18.
Gef. » » 71.81, » 10.71.

Bei der Einwirkung von Semicarbazid auf Pulegon aus Isopulegol haben wir ein bei 173° schmelzendes, in Wasser und Ligroïn unlösliches, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliches, aus siedendem Benzol leicht krystallisirendes Semicarbazon, $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$, erhalten, welches mit dem von A. v. Baeyer [4]) aus dem Poleyöl-Pulegon dargestellten bei 172° schmelzenden Pulegonsemicarbazon identisch zu sein scheint.

Pulegon addirt, wie die Bildung des bei 147° schmelzenden Oxims, $C_{10}H_{19}NO_2$, ersehen lässt, an die vorhandene Aethylenbin-

[1]) Siehe A. v. Baeyer, diese Berichte 28, 652.
[2]) Ann. d. Chem. 262, 6. [3]) Ann. d. Chem. 277, 160; 289, 347.
[4]) Diese Berichte 28, 653.

dung äusserst leicht die Elemente des Wassers. Sehr ähnlich verhalten sich auch die aus Citronellal erhältlichen Pulegon-Verbindungen. Als wir Citronellal einmal in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit etwas grösserer Mengen von Schwefelsäure reducirten, wurden neben Citronellal erhebliche Mengen eines cyclischen secundären Alkohols, welcher bei der Oxydation ein cyclisches Keton von der Formel $C_{10}H_{22}O_2$ lieferte, gewonnen, welches die Elemente des Alkohols mehr als Pulegon enthält und welches wir in Form seines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, in bei 114° schmelzenden Blättchen krystallisirenden Oxims analysirt haben.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{23}NO_2$.

Procente: C 67.60, H 10.80, N 6.57.
Gef. » » 67.44, 68.18, » 11.09, 11.33, » 6.72.

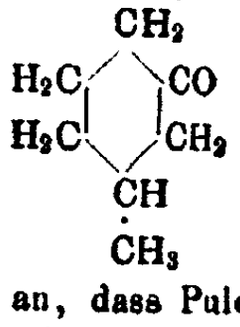
Trotz aller dieser Uebereinstimmungen verhindern uns die beobachteten Siedepunktsunterschiede, einerseits zwischen dem von uns aus Citronellal und Poleyöl-Pulegon bereiteten Pulegolen und andrerseits zwischen Poleyölpulegon und dem durch Oxydation von Isopulegol erhaltenen Pulegon, schon jetzt die völlige Identität der beiden letzten Verbindungen auszusprechen; wir haben aus diesem Grunde auch das Pulegon aus Isopulegol vorläufig noch als Isopulegon bezeichnet. Ob die erwähnten Siedepunktsunterschiede davon herrühren, dass dem Pulegon aus Poleyöl Aethylenpolymere von der Formel

$$R.CH-CH.R$$
$$R\,CH-CH.R$$

anhaften, welche erfahrungsgemäss den Siedepunkt der ungesättigten Verbindungen erhöhen und von denselben schwer zu trennen sind, oder ob dem Citronellal-Pulegon noch Verunreinigungen anhaften, oder endlich ob es über die aus den Raumformeln ersichtlichen Isomeriefälle hinaus noch andere Isomerien giebt, müssen weitere Versuche lehren.

Aus den nachstehenden Versuchen ergiebt sich der Beweis, dass Isopulegol und Isopulegon genau dieselben Structurformeln zukommen, welche für Pulegol und Pulegon abgeleitet worden sind.

Methyl-1-cyclohexanon-5
(Cyclisches Methylhexenon),



A. v. Baeyer[1]) giebt an, dass Pulegon sich aus dem bei 172° schmelzenden Pulegonsemicarbazon durch Kochen mit verdünnten

[1]) Diese Berichte 28, 653.

Säuren regeneriren lassen. Wir haben bereits vor längerer Zeit beobachtet, dass das aus Citronellal-Pulegon dargestellte Semicarbazon unter diesen Bedingungen nicht ein Keton von der Formel $C_{10}H_{16}O$, sondern von der Formel $C_7H_{12}O$ liefert, indem gleichzeitig Aceton entsteht. Das Keton von der Formel $C_7H_{12}O$ läset sich leicht erhalten, wenn man das aus Pulegon oder Isopulegon dargestellte, bei 121° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Oxim, $C_{10}H_{16}{:}NOH$, einige Zeit mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure kocht. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus, wobei nur geringe Mengen des gebildeten Acetons in den Aether übergehen. Die durch Abdestilliren concentrirte ätherische Lösung giebt bei der Behandlung mit Natriumbisulfit Krystallblättchen einer Doppelverbindung, welche bei der Zersetzung mit Soda das bei 169° siedende Methyl-1-cyclopentanon-5 liefert.

Dasselbe zeigt alle Eigenschaften, welche O. Wallach [1]) von der, durch hydrolytische Spaltung des Pulegons erhaltenen Verbindung angiebt. Wir haben das Keton $C_7H_{12}O$ in Form seines bei 43° schmelzenden, schon bei Zimmertemperatur sublimirenden Oxims analysirt:

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NO$.

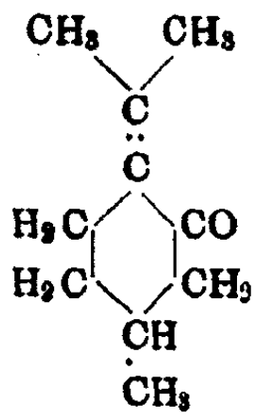
Procente: C 66.14, H 10.14.

Gef. » » 66.25, » 10.55.

Constitution des *d*-Citronellals.

Der unter der Einwirkung oxydirender Agentien eintretende Zerfall des Citronellals in Aceton und eine Methyladipinsäure beweist, dass die Isopropengruppe $(CH_3)_2C{:}$ im Molekül des Citronellals eine endständige Stellung einnimmt. Aus der unter Abspaltung von Aceton eintretenden Bildung von Methyl-1-cyclohexanon-5 aus Citronellal-Pulegon (Isopulegon) folgt, dass bei der Umwandlung von Citronellal in Isopulegon ein Cyclohexanring entsteht, was nur eintreten kann, wenn das Kohlenstoffatom der COH-Gruppe des Citronellals sich mit dem die Isopropengruppe $(CH_3)_2C{:}$ des Citronellals tragenden Kohlenstoffatom vereinigt. Die CH.OH-Gruppe muss mithin der Gruppe $C{:}(CH_3)_2$ auch im Isopulegol benachbart sein. Die Bildung ein und desselben Methylcyclohexanons einerseits aus dem leicht in Menthol übergehenden Poleyöl-Pulegon und andererseits aus dem Citronellal-Pulegon (Isopulegon) lässt ersehen, dass Pulegon und Isopulegon structuridentische Verbindungen sind und dass der einen wie der anderen die Formel:

[1]) Ann. d. Chem. 289, 338.



zukommt. Aus dieser Formel ergiebt sich weiter, dass die COH-Gruppe des Citronellals und daher auch die $CH_2.OH$-Gruppe des Citronellols zu der in beiden Verbindungen sich vorfindenden $CH.CH_3$-Gruppe in der Metabeziehung steht und dass demgemäss dem Citronellol nur die Formel:

$$CH_3C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$$

zukommen kann. Citronellol ist also ein Geraniol, dessen der $CH_2.OH$-Gruppe nächstliegende Aethylenbindung durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen aufgehoben ist.

Dementsprechend kommt dem Citronellal die Formel:

$$CH_3C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COH$$

und der Citronellsäure die Formel:

$$CH_3C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$$

zu.

Natürliches Vorkommen von Verbindungen der Citronellalreihe.

O. Döbner[1]) hat durch die Darstellung von Citral-β-naphtocinchoninsäure neben Citronellal-β-naphtocinchoninsäure aus dem Citronenöl nachgewiesen, dass darin ausser Citral auch Citronellal vorkommt. Wir haben häufig beobachtet, dass das aus Lemongras isolirte Citral bei der durch Essigsäureanhydrid bewirkten Umwandlung desselben in *p*-Cymol kleine Mengen von Isopulegol liefert. Auch in dem aus Lemongrasöl bereiteten Citral befinden sich mithin kleine Mengen von Citronellal.

Reines Geraniol ist ein optisch völlig inactiver Alkohol. Einem jeden Experimentator, welcher sich längere Zeit mit Geraniol beschäftigt hat, ist aber bekannt, dass das aus verschiedenen Geraniumölen, den Oelen von Andropogon Schoenanthus, von Andropogon Nardus sowie dem Rosenöl u. s. f., isolirte Geraniol nur äusserst

[1]) Diese Berichte 27, 2026.

schwierig optisch völlig inactiv zu erhalten ist. Zu unserer Ueberraschung konnte das betreffende Geraniol auch durch das mehrfach erwähnte Phtalestersäureverfahren nicht ohne Weiteres von den optisch activen Beimengungen befreit werden. Es kann sich dabei mithin nicht um einen optisch activen Kohlenwasserstoff handeln. Unsere Versuche haben vielmehr ergeben, dass die, aus den erwähnten Quellen stammenden Geraniole immer optisch active Citronellole in grösserer oder geringerer Menge enthalten. Seit einiger Zeit ist man darauf aufmerksam geworden, dass zumal in den französischen, afrikanischen und Reunion-Pelargoniumölen neben Geraniol ein anderer Alkohol enthalten sein müsse. Barbier und Bouveault haben darüber im Verlauf der letzten Jahre in den Comptes rendus wiederholt berichtet; die Arbeiten dieser Forscher haben indessen lange Zeit nicht zu befriedigenden, die Sachlage ausreichend klärenden Ergebnissen geführt. Der Standpunkt unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet ist jüngst durch eine Veröffentlichung von J. Bertram und E. Gildemeister [1]) über Geraniol und Rhodinol in trefflicher Weise gekennzeichnet worden.

Markownikoff und Reformatzky [2]) sind durch ihre Arbeiten über das Rosenöl vor sechs Jahren zu dem Schluss geführt worden, dass der darin vorkommende Alkohol nach der Formel $C_{10}H_{20}O$ zusammengesetzt sei. Semmler und der Eine von uns [3]) haben dagegen nachgewiesen, dass dieser Alkohol bei der Oxydation Citral liefert und demgemäss nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt sein müsse. Bertram und Gildemeister [4]) haben in Uebereinstimmung hiermit dargethan, dass mit Hülfe der in Aether unlöslichen Chlorcalciumdoppelverbindung reines Geraniol nicht nur aus Palmarosaöl, den Pelargoniumölen und Citronellaöl, sondern auch aus deutschem und türkischem Rosenöl isolirt werden kann.

Ein Alkoholgemisch, welches wesentlich andere physikalische Eigenschaften als reines Geraniol zeigt, ist, ausser von Barbier und Bouveault, von A. Hesse [5]) aus Pelargoniumöl (Reunion-Geraniumöl) dargestellt worden. A. Hesse hat dasselbe durch Verseifen eines, aus dem betreffenden Oele bereiteten Gemisches von mit Wasserdämpfen nicht bezw. schwer flüchtigen Camphersäureestern erhalten.

Er hat den Alkohol als eine im Wesentlichen einheitliche chemische Verbindung angesprochen und als Reuniol bezeichnet. In den von der Firma Schimmel & Co. in den letzten Jahren erstatteten

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1896 [2], 53, 225.
[2]) Journ. prakt. Chem. [2] 48, 293 und diese Berichte 28, 3191.
[3]) Diese Berichte 26, 2708. [4]) Journ. prakt. Chem. [2] 49, 85.
[5]) Journ. prakt. Chem. 50, 474.

Handelsberichten[1]) ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass die letztere Annahme nicht zutrifft und dass das Hesse'sche Reuniol noch reichliche Mengen von Geraniol enthält[2]).

Vor wenigen Wochen haben Barbier und Bouveault[3]) angegeben, dass, während Geraniol bei längerem Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140—160° zersetzt wird und keinen Benzoësäureester liefert, aus dem Pelargoniumöl (Reunion-Geraniumöl) und dem Rosenöl durch Erhitzen mit Benzoylchlorid ein unter 10 mm Druck bei 180 bis 220° siedender Benzoësäureester isolirt werden kann, welcher bei dem Verseifen einen nach der Formel $C_{10}H_{20}O$ zusammengesetzten, unter 10 mm Druck bei 115° siedenden Alkohol von angenehmem Geruch giebt.

In einer zweiten Veröffentlichung[4]) stellen die nämlichen Autoren fest, dass der betreffende Alkohol bei der Oxydation in Aceton und β-Methyladipinsäure zerfällt.

Sie folgern daraus, dass demselben nur eine der beiden nachstehenden Formeln zukommen könne:

$$CH_3C(CH_3) : CH . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$$

oder

$$CH_3C(CH_3) : CH . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2 . CH_2OH$$

---

[1]) Siehe auch die citirte Abhandlung von Bertram und Gildemeister.

[2]) Anmerkung. Eine Mittheilung von H. Erdmann und P. Huth (Journ. prakt. Chem. 53, 42) über Rhodinol und Geraniol, welche eine unzutreffende Auffassung von der chemischen Natur der, im Rosenöl und den Perlagoniumölen sich vorfindenden Alkohole zum Ausdruck bringt, ist bereits eingehend und ausreichend von Bertram und Gildemeister (Journ. prakt. Chem. 53, 225) sowie von A. Hesse (Journ. prakt. Chem. 53, 238) widerlegt worden. Die Mittheilung enthält aber auch eine Reaction auf Geraniol, welche in der That mit Nutzen zur schnellen Charakterisirung dieses Alkohols verwendet werden kann.

Das bei 85° schmelzende Diphenylharnstoffchlorid, $(C_6H_5)_2N.CO.Cl$, lässt sich (W. Michler, diese Berichte 8, 1664) durch Versetzen einer Benzol- bezw. Toluollösung von Phosgen mit Diphenylamin gewinnen. Es scheidet sich dabei das Chlorhydrat des Diphenylamins ab und Diphenylharnstoffchlorid bleibt in Lösung und wird durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen. Lässt man dieses Harnstoffchlorid in ätherischer Lösung auf das durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Geraniol leicht herzustellende Natriumgeraniol einwirken, so bildet sich alsbald Kochsalz und bei dem Verdunsten des Aethers bleibt das bei 83—84° schmelzende Diphenylurethan des Geraniols, $C_{10}H_{17}O.CO.(NC_6H_5)_2$, zurück. Das Diphenylurethan des Citronellols krystallisirt nicht so leicht; aus diesem Grunde haben Erdmann und Huth nur die zuerst genannte Verbindung erhalten.

[3]) Compt. rend. 122, 530.

[4]) Compt. rend. 122, 673.

Fast gleichzeitig hat A. Hesse [1]) constatirt, dass O. Wallach [2]) aus dem von ihm bereiteten Reuniol einen Alkohol von der Formel $C_{10}H_{20}O$ isolirt habe.

Die vorstehenden Erläuterungen lassen alsbald erkennen, dass es sich in den erwähnten Fällen um eine Isolirung von Citronellol handelt.

Von den beiden Alkoholen Geraniol und Citronellol ist das letztere die weitaus beständigere Verbindung.

Wenn man daher ein Gemenge beider Alkohole der zersetzenden Einwirkung starker chemischer Agentien aussetzt, wird in der Regel Geraniol zuerst angegriffen, bezw. verändert oder zerstört. Noch leichter zersetzlich als Geraniol ist unter diesen Umständen der tertiäre Alkohol, Linalool. Erhitzt man ein Gemenge aus Geraniol und Citronellol mit dem gleichen Gewicht Phtalsäureanhydrid, so löst sich dasselbe um 150° auf. Steigert man die Temperatur der klaren Flüssigkeit auf 200°, so tritt Zersetzung des Geraniols unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs ein. Diese kommt im Verlauf von zwei Stunden zu Ende. Die gleichzeitig gebildete Phtalestersäure des Citronellols nimmt man in verdünnter Kalilauge auf und schüttelt wiederholt mit Aether aus, um alle anhaftenden neutralen Verunreinigungen zu beseitigen. Aus der Lösung des citronellylphtalestersauren Natriums kann man entweder das Citronellol durch Erhitzen mit starker Alkalilauge alsbald in Freiheit setzen oder die Citronellylphtalestersäure durch Ansäuern und Ausäthern zunächst isoliren und sie alsdann mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur verseifen.

Mit Hülfe dieser Methode haben wir Citronellol ohne Mühe aus alle den ätherischen Oelen isoliren können, welche wie die Pelargoniumöle und Rosenöl davon etwas grössere Mengen, 10 und mehr Procente, enthalten. Die Methode versagt jedoch, ebenso wie der von Barbier und Bouveault eingeschlagene Weg, wenn es sich darum handelt, in einem Geraniolpräparat, z. B. dem Geraniol aus Citronellaöl, wenige Procente beigemengten Citronellols nachzuweisen.

Nach unseren Erfahrungen leistet das folgende Verfahren, welches auch gestattet, einen geringen Citronellolgehalt im Geraniol nachzuweisen, im Allgemeinen bessere Dienste:

In ein auf —10° abgekühltes Gemenge aus 60 Theilen Phosphortrichlorid und 100 Theilen absoluten Aethers wird eine stark gekühlte Lösung von 100 Theilen der, auf Citronellol zu untersuchenden Alkohole (Geraniole) in 100 Theilen absoluten Aethers in kleinen Portionen so eingetragen, dass die Temperatur der Lösung niemals über 0° steigt. Das Gemisch lässt man 4—5 Tage

[1]) Journ. prakt. Chem. N. F. 53, 238.

[2]) Göttinger Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften vom 8. Februar 1896.

bei Zimmertemperatur stehen. Nach Ablauf dieser Zeit giesst man auf zerkleinertes Eis aus und wäscht die sich sammelnde Aetherschicht einige Male mit Eiswasser. Man schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, welche daraus eine chlorhaltige Citronellylphosphorigestersäure aufnimmt und in dem Aether ein unter 15 mm Druck bei 90—105° siedendes Gemenge aus dem, im reinen Zustande unter 15 mm Druck bei 98—103° übergehenden Geranylchlorid und einem Kohlenwasserstoff zurücklässt. Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass Geraniol durch Phosphortrichlorid unter den angegebenen Bedingungen glatt in dieses Gemenge übergeführt wird. Die wässrige Lösung des chlorhaltigen citronellylphosphorigestersauren Natriums ist durch Schütteln mit Aether von jeder Spur anhaftender neutraler Verunreinigungen zu befreien. Man verseift das phosphorigestersaure Salz nach Zusatz von starker Alkalilauge durch Erwärmen auf dem Wasserbade und treibt das in Freiheit gesetzte Citronellol im Dampfstrom über. Es ist uns noch nicht gelungen, die Zusammensetzung der chlorhaltigen Citronellylphosphorigestersäure vollkommen aufzuklären. Nach dem Verseifen enthält die Lösung etwas Chlornatrium und phosphorige Säure.

Das Verfahren liefert die besten Ausbeuten, wenn man auf 3 Mol. Alkohol 2 Mol. Phosphortrichlorid anwendet. Dieses lässt sich dabei weder durch Phosphoroxychlorid noch durch Phosphorpentachlorid ersetzen. Die Abscheidung des Citronellols erfolgt quantitativ, wenn das dem Versuch unterworfene Alkoholgemisch mindestens 20 pCt. Geraniol enthält. Im anderen Falle wird ein Theil des Citronellols in den neutralen Citronellylphosphorigsäureester umgewandelt. Dieser bleibt zurück, wenn man davon das Gemenge von Geranylchlorid und Kohlenwasserstoff absiedet, und wird durch Alkalilauge in phosphorige Säure und Citronellol zerlegt. Mit Hülfe des vorstehend beschriebenen Verfahrens haben wir in mehreren im Handel befindlichen, zumeist aus Citronellaöl dargestellten Geraniolpräparaten bis zu 5 pCt. Citronellol aufgefunden.

Nach Ausbildung des Phosphortrichloridverfahrens hat sich die Darstellung des *d*-Citronellols wesentlich vereinfachen lassen. Man kann dabei direct von Citronellaöl ausgehen, das darin enthaltene Citronellal, ohne es abzutrennen, unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln reduciren und aus dem resultirenden, wesentlich aus Geraniol und *d*-Citronellol bestehenden Gemisch das letztere alsbald mittels Phosphortrichlorid isoliren.

Zusammensetzung einiger ätherischer Oele.

a) Rosenöl.

Die Alkohole des Türkischen Rosenöles sieden unter 12 mm Druck bei 112—116° und betragen etwa 80 pCt. des Oeles. Durch

das vorstehende Verfahren konnten darin 75 pCt. Geraniol und etwa 25 pCt. Citronellol nachgewiesen werden. Einen anderen Alkohol haben wir im Rosenöl nicht aufgefunden.

Das aus dem Rosenöl isolirte Citronellol zeigt folgende Eigenschaften:

Es dreht im Decimeterrohr 4° 20′ nach links. Das Rosenöl-Citronellol ist also *l*-Citronellol und der optische Antipode des durch Reduction von Citronellal erhaltenen *d*-Citronellols. Wir behalten für das *l*-Citronellol den Namen Rhodinol, welcher sich während einer Reihe von Jahren eingebürgert hat, bei.

Rhodinol (*l*-Citronellol) siedet unter 15 mm Druck bei 113—114°.

Volumgewicht bei 20° = 0.8612.
Brechungsindex n_D = 1.45789.

Molekularrefraction: Ber. für $C_{10}H_{20}O$ = 49.26.
Gef. 49.43.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O$.
Procente: C 76.92, H 12.82.
Gef. » » 76.39, » 12.83.

Wenn man Rhodinol (*l*-Citronellol) genau ebenso wie *d*-Citronellal abbaut, erhält man neben Aceton eine β-Methyladipinsäure, welche wie die aus *d*-Citronellal und Pulegon dargestellte β-Methyladipinsäure bei 84.5° schmilzt, aber in 33 procentiger wässriger Lösung 2° nach links dreht, also *l*-β-Methyladipinsäure ist.

Wenn man gleiche Gewichtstheile von *d*- und *l*β-Methyladipinsäure zusammen umkrystallisirt, so erhält man die racemische, also optisch inactive β-Methyladipinsäure, welche etwas schwerer löslich als die optisch activen Configurationen ist und leicht in, bei 93 bis 94° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Wir haben in einer früheren Mittheilung[1]) schon einmal betont, dass die optisch activen organischen Verbindungen zuweilen einen besonders ausgeprägten und häufig stärkeren Geruch als das entsprechende racemische Gemisch zeigen. Das gilt auch vom Rhodinol (*l*-Citronellol), welches angenehm süsslich und rosenartig riecht. Bei alledem würde man sich täuschen, wenn man annähme, dass in dem Rhodinol das specifische Rosenaroma isolirt sei. Der Geruch der Rosen rührt nicht, wie der des Bittermandelöls (Benzaldehyd), des Waldmeisters oder der Toncabohnen (Cumarin), der Vanille (Vanillin), der Heliotropessenz (Piperonal) oder des Veilchens bezw. der Iriswurzel (Ionon, Iron) von einer einzigen chemischen Verbindung her, sondern wird, ebenso wie der Geruch des Citronen-, Bergamott- und Lavendelöles etc., gleichzeitig durch mehrere Riechstoffe bedingt. Im Rosenöl finden sich von solchen, ausser dem Geraniol, Rhodinol und

[1]) Diese Berichte 29, 691.

Fettsäureestern dieser Alkohole, noch kleine Mengen von aldehyd- bezw. ketonartigen Verbindungen und andere riechende aromatische Körper vor. Mithin kann die künstliche Herstellung des Rosenaromas nicht länger als ein rein chemisches Problem betrachtet werden, sondern ist vielmehr eine von einem Riechstoffkünstler zu lösende Aufgabe. Der Chemiker kann diesen durch die nähere Bezeichnung bezw. weitere Charakterisirung der riechenden chemischen Substanzen, auf welche es bei der herzustellenden Mischung ankommt, zwar wesentlich unterstützen, die Aufgabe des Riechstoffkünstlers ist aber trotzdem keine leichte. Die vollwerthige künstliche Herstellung von Blumendüften dürfte, soweit zusammengesetzte Gerüche, wie bei den Rosen, in Frage kommen, noch lange ähnliche Schwierigkeiten bieten, wie der Ersatz eines guten Naturweines durch einen völlig gleichwerthigen Kunstwein.

b) Spanisches Geraniumöl.

Dasselbe enthält ausser Kohlenwasserstoffen ca. 70 pCt. Alkohole, welche unter 15 mm Druck bei 108—120° sieden. Dieselben bestehen zu ca. 65 pCt. aus Geraniol und zu 35 pCt. aus einem Gemisch von *d*- und *l*-Citronellol, in welchem die *l*-Configuration etwas überwiegt und das daher im 1 dcm-Rohr —1° 12′ dreht.

c) Afrikanisches Geraniumöl

enthält 75 pCt. Alkohole, welche zu $^4/_5$ aus Geraniol und zu $^1/_5$ aus einem Gemenge von *d*- und *l*-Citronellol bestehen. Letzteres drehte im 1 dcm-Rohr — 1° 20′.

d) Reunion-Geraniumöl

liefert 80 pCt. Alkohole vom Sdp. 90—115° unter 12 mm Druck. Dieselben bestehen zu 50 pCt. aus Geraniol. Mit Hülfe des Phosphortrichloridverfahrens werden aus dem Alkoholgemenge etwa 50 pCt. des *d*- und *l*-Citronellolgemisches abgeschieden, das sich auffallender Weise mit einer geringen Menge eines unangenehm linaloolartig riechenden, niedriger als Citronellol siedenden Alkohols verunreinigt erwies. Wir haben diesen Alkohol noch nicht näher untersucht, aber festgestellt, dass derselbe sich insofern ebenso wie Linalool verhält, als er beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid, Campersäureanhydrid etc. Estersäuren nicht liefert und dadurch anscheinend unter Kohlenwasserstoffbildung zersetzt wird.

Das früher erwähnte Hesse'sche Reinigungsverfahren des Reunion-Geraniumöls (Pelargoniumöls), bei welchem durch Erhitzen mit Campersäureanhydrid aus den Alkoholen mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Campherestersäuren dargestellt werden, bedingt mithin nicht nur die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe, sondern auch des unangenehm linaloolartig riechenden Alkohols aus dem Reunion-Geraniumöl.

Im Uebrigen enthält das nach dem Hesse'schen Verfahren gereinigte Alkoholgemisch Geraniol und Citronellol im annähernd gleichen Verhältniss wie das Ausgangsmaterial. Die daraus mittels der Phosphortrichloridmethode abgeschiedenen Citronellole drehten im 1 dcm-Rohr — 2° 15', enthalten also ziemlich viel überschüssiges *l*-Citronellol.

Dass die aus den Pelargoniumölen isolirten Citronellole Gemische von *d*- und *l*-Citronellol sind, lässt sich in einfacher Weise durch einen Oxydationsversuch nachweisen.

Bei der Oxydation des Citronellols aus Pelargoniumölen entsteht nämlich ausser Aceton nicht eine active, bei 84.5° schmelzende, sondern alsbald eine bei 89—90° schmelzende β-Methyladipinsäure, welche in 33 procentiger wässriger Lösung im 1 dcm-Rohr nur noch — 0° 10' dreht und aus welcher durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol, reine inactive, racemische, bei 93—94° schmelzende β-Methyladipinsäure erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_4$.

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.67, » 7.74.

Nachschrift.

Während der Drucklegung dieser Abhandlung ist Heft 12 Compt. rend. T. 122 erschienen. In demselben theilen Barbier und Bouveault S. 737 mit, dass Rhodinol aus Pelargoniumöl, also ein Gemisch aus *d*- und *l*-Citronellol, bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuregemisch neben dem entsprechenden Aldehyd Rhodinal (Citronellal) Menthon geliefert habe. Die beiden Verbindungen sind in Form ihrer Semicarbazone von einander getrennt worden. Barbier und Bouveault constatiren, dass sie dabei in grösserer Menge ein bei 115° schmelzendes, in Aether lösliches Semicarbazon erhalten haben, welches sie als das Semicarbazon des Rhodinals ansprechen. Die gemachte Schmelzpunktsangabe stimmt nicht mit unseren Beobachtungen. Wir haben aus Citronellal ein bei 79—80° schmelzendes Semicarbazon hergestellt. In kleinerer Menge, berichteten Barbier und Bouveault, sei ein in Aether unlösliches bei 186—187° schmelzendes Semicarbazon entstanden, welches sich als identisch mit dem Menthonsemicarbazon erwiesen habe.

Barbier und Bouveault folgern aus den angeführten Befunden, dass Rhodinal (Citronellal) sich leicht zu Menthon isomerisire.

Wir haben grosse Mengen von Citronellal nach verschiedenen Richtungen verarbeitet und dabei eine Umlagerung dieses Aldehyds in Menthon bisher nicht wahrgenommen. Wir haben aber mit aller Schärfe nachgewiesen, dass Citronellal unter der Einwirkung saurer condensirender Agentien in den secundären cyclischen Alkohol, welchen wir vorläufig als Isopulegol bezeichnen, übergeht.

Die Beobachtungen von Barbier und Bouveault weisen auf die Möglichkeit hin, dass Pulegol sich unter gewissen Bedingungen — vielleicht spontan beim Sieden — theilweise in das isomere, niedriger siedende Menthon umlagert.

Wenn diese Vermuthung sich als zutreffend erweist, dürften die von uns beobachteten Siedepunktsunterschiede zwischen Isopulegol und Pulegol, Isopulegon und Pulegon eine sehr einfache Erklärung finden und von den durch die vorstehende Untersuchung aufgeworfenen Fragen die einzige noch nicht völlig gelöste in sehr befriedigender Weise beantwortet werden.

Wir stellen alsbald weitere Versuche zur Aufklärung des Sachverhalts an.

---

164. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber zwei sauerstoffhaltige Basen aus Citronellaldoxim.

(Eingegangen am 21. März.)

Die Festetellung der Constitution des Citronellals

$$CH_3.\underset{\dot{C}H_3}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_2.CHO$$

und der geführte Nachweis[1]), dass dasselbe unter Ringschliessung leicht in eine Verbindung umgewandelt wird, welche mit dem Pulegol wahrscheinlich identisch und jedenfalls structuridentisch ist, verleihen einigen Versuchen ein erhöhtes Interesse, die wir schon vor mehreren Jahren angestellt haben und welche wir deshalb jetzt mittheilen.

Amino-4-menthon?

(Methyl-1-methoäthyl-4-amino-4-cyclohexanon-5.)

Wenn man Citronellaldoxim in mindestens 40procentiger Schwefelsäure löst und die Flüssigkeit mehrere Stunden stehen lässt, so wird bei dem Verdünnen mit Wasser nicht mehr das unveränderte Aldoxim gefällt, sondern erst der alkalisch gemachten Lösung entzieht Aether eine mit dem Citronellaldoxim isomere Base, welche mit mehrbasischen Säuren gut krystallisirende, saure Salze bildet und unter 13 mm Druck bei 118° siedet, während Citronellaldoxim unter demselben Druck bei 135—134° übergeht.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{19}NO$.

Procente: C 71.01, H 11.27.

Gef. » » 69.30, » 11.27.

[1]) Siehe die vorstehende Mittheilung von F. Tiemann u. R. Schmidt.

Da die für Kohlenstoff angeführte Zahl zu niedrig ausgefallen ist, haben wir das unter 12 mm Druck bei 142° siedende Acetylderivat der Base, $C_{10}H_{17}O.NH.CO.CH_3$, welches sich durch Erhitzen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid, Absieden des überschüssigen Essigsäureanhydrids und der gebildeten Essigsäure, sowie Waschen der ätherischen Lösung des Reactionsproductes zuerst mit verdünnter Alkalilauge und sodann mit verdünnter Weinsäure leicht rein erhalten lässt, nochmals analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{21}NO_2$.

Procente: C 68.25, H 9.95.
Gef. » » 67.84, » 10.21.

Die beschriebene Base dürfte eine Ketonbase sein, denn sie geht unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen allem Anschein nach in eine Oxybase über.

Amino-4-menthol?

(Methyl-1-methoäthyl-4-amino-4-cyclohexanol-5).

Eine Auflösung der Ketonbase in ca. 20procentiger Essigsäure wird mit Eisenfeile versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Die Reaction wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die gebildete hydrirte Base wird aus der alkalisch gemachten Lösung im Dampfstrom abgetrieben. Sie ist in viel Wasser löslich und kann der stark alkalisch gemachten Lösung durch Aether entzogen werden. Wenn man aber eine wässrige Lösung der Base mit Kohlensäure sättigt, so wird sie daraus von Aether nicht mehr aufgenommen. Auch aus der Luft zieht die freie Base mit grosser Begierde Kohlensäure an. Wir haben sie daher nicht als solche, sondern in Form ihres Acetats analysirt. Die freie Base siedet unter 12 mm Druck bei 125°.

Das Acetat der hydrirten Base wird erhalten, wenn man eine Benzollösung derselben (1 Mol.) mit etwas weniger als 1 Mol. Eisessig versetzt und mit Ligroïn fällt. Das Acetat, $C_{10}H_{21}NO, C_2H_4O_2$, lässt sich aus warmem, ligroïnhaltigem Benzol umkrystallisiren und bildet feine, bei 137° schmelzende weisse Nadeln.

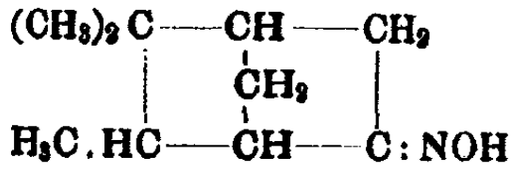
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{25}NO_3$.

Procente: C 62.34, H 10.82.
Gef. » » 62.14, 62.19. » 10.84, 10.85.

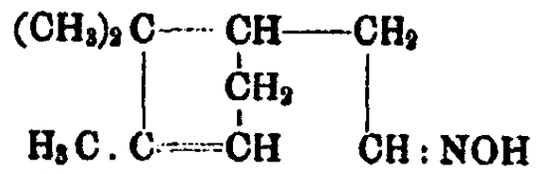
Unseres Erachtens sind für die beiden beschriebenen Basen zunächst die Formeln:

in Betracht zu ziehen. Wir haben die beiden Verbindungen auch dementsprechend bezeichnet. Formeln und Namen bedürfen indessen der weiteren Begründung und sind daher mit allem Vorbehalt gegeben.

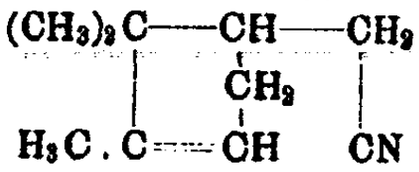
Uns interessirt die Bildung zumal der ersten Base von der Formel $C_{10}H_{19}NO$, auch deshalb, weil sie unseres Erachtens analog der Umwandlung von Campheroxim in Isoaminocampher[1]) erfolgt, welche durch die nachstehenden Formelbilder gekennzeichnet wird:



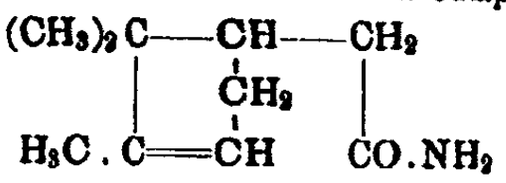
Campheroxim



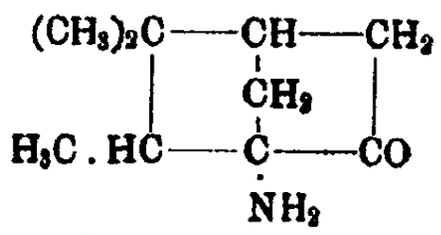
Hypoth. Campholenaldoxim



α-Campholennitril



α-Campholenamid



Isoaminocampher.

Die unter Bildung einer Ketonbase erfolgende innere Ringschliessung eines ungesättigten Säureamids scheint mithin in der Terpen- und Camphergruppe des Oefteren einzutreten.

165. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann: Ueber Terpenylsäure.

[Aus dem Berliner I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar von Hrn. Tiemann.)

Bei dem Abbau der zur Terpengruppe gehörigen Verbindungen begegnet man des Oefteren den beiden Lactonsäuren: Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, und Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$. Ihre Bildung ist in manchen Fällen für die Beurtheilung der Constitution der abgebauten Verbindung von wesentlicher Bedeutung.

Wir halten es daher für zweckmässig, hierunter diejenigen Versuche kurz zu erläutern, welche nach unserem Dafürhalten zur völligen Aufklärung der chemischen Natur der Terebinsäure und Terpenylsäure geführt haben. Wir bemerken dabei aber ausdrücklich, dass wir

[1]) Diese Berichte 28, 1079 und 2168.

keineswegs beabsichtigen, eine vollständige Geschichte der Terebinsäure und Terpenylsäure zu geben.

Die Constitution der Terebinsäure ist von R. Fittig und seinen Schülern[1]) ermittelt worden.

R. Fittig hat ermittelt, dass die Terebinsäure sich genau analog den einfach substituirten Paraconsäuren verhält und demnach eine γ-Lactonsäure ist. Sie liefert bei der trocknen Destillation unter theilweiser Kohlensäureabspaltung 1) Brenzterebinsäure,

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CO_2H,$$

2) das Lacton der γ-Oxyisocapronsäure,

$$(CH_3)_2C.CH_2.CH_2.CO,$$
$$\diagdown\quad\diagup$$
$$O$$

welches leicht auch bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Brenzterebinsäure entsteht und von Fittig und Bredt[2]) aus Isocapronsäure synthetisch dargestellt worden ist, und 3) Terakonsäure[3]),

$$(CH_3)_2C:C.CH_2.CO_2H,$$
$$\quad\quad\quad

giebt und bei Abspaltung von Bromwasserstoff in Terakonsäure,

$$(CH_3)_2C : C\text{——}CO_2H$$
$$CH_2 . CO_2H$$

übergeht.

Die Terebinsäure wird endlich durch Erhitzen mit Baryumhydrat auf 150—170° glatt in Aceton und Bernsteinsäure zerlegt [1]).

Eine Säure, welche die besprochenen Umsetzungen zeigt und deren Atomgruppirung, wie angeführt, auch durch die Synthese controllirt worden ist, kann nur nach der Formel:

$$(CH_3)_2C . CH(O) . CH_2 . CO,$$
$$CO_2H$$

zusammengesetzt sein. Diese Formel enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; es ist daher vorauszusehen, dass von der Diaterebinsäure,

$$(CH_3)_2C . OH . CH . CH_2 . CO_2H$$
$$CO_2H$$

welche die der Terebinsäure entsprechende Oxysäure ist, zwei verschiedene Configurationen aufgefunden werden. Im Uebrigen darf die Constitution der Terebinsäure im Sinne der derzeitigen chemischen Theorie als mit aller Sicherheit festgestellt angesprochen werden.

Die Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, ist auch eine Lactonsäure. Sie liefert bei der trocknen Destillation weniger durchsichtige Zersetzungsproducte als die Terebinsäure. Es entsteht dabei allerdings eine der Brenzterebinsäure $(CH_3)_2C : CH . CH_2 . CO_2H$ anscheinend homologe Säure, die Terakrylsäure, $C_7H_{12}O_2$ [2]), und ausserdem ein indifferentes Oel, welches beim Kochen mit Baryumhydrat [3]) ein auch durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Terakrylsäure leicht erhältliches Heptalacton $C_7H_{12}O_2$ liefert. Das Auftreten eines Homologen der aus Terebinsäure erhältlichen zweibasischen Terakonsäure, $C_7H_{10}O_4$, welches nach der Formel $C_8H_{12}O_4$ zusammengesetzt sein sollte, ist unseres Wissens bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure bislang nicht beobachtet worden.

R. Fittig [4]) hat daher die Vermuthung ausgesprochen, dass die Terpenylsäure kein einfaches Homologe der Terebinsäure, sondern eine nach der Formel:

$$(CH_3)_2 . CH . C(O) . CH_2 . CH_2 . CO,$$
$$CO_2H$$

---

[1]) R. Fittig und B. Frost, Ann. d. Chem. 226, 374.
[2]) R. Fittig und O. Krafft, Ann. d. Chem. 208, 82.
[3]) Amthor und Müller, Journ. prakt. Chem. [2] 42, 388.
[4]) Ann. d. Chem. 256, 56.

zusammengesetzte γ-Lactonsäure, also Isopropylglutolactonsäure sei, R. Fittig und A. Wolff[1]) haben diese Säure durch Anlagerung von Blausäure an die Dimethyllävulinsäure,

$$(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H,$$

und Verseifen des dadurch entstehenden Cyanhydrins

$$(CH_3)_2CH \cdot \underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{C}} \cdot (OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$$

hergestellt und constatirt, dass dieselbe von der Terpenylsäure völlig verschieden ist. R. Fittig pflichtet daher der von O. Wallach[2]) ausgesprochenen Ansicht bei, dass die Terpenylsäure auch nach der Formel:

$$(CH_3)_2C \overset{O}{\diagdown\!\diagup} CH \cdot CH_2 \cdot CO$$
$$\underset{\displaystyle CH_2 \cdot CO_2H}{\overset{\displaystyle |}{}}$$

constituirt sein könne, also ein einfaches Homologe der Terebinsäure sei.

Die Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, liefert bei der trocknen Destillation Terakrylsäure $C_7H_{12}O_2$, welche durch Bromwasserstoffsäure in das isomere Heptolacton umgewandelt wird.

Dasselbe Heptolacton hat S. B. Schryver[3]) auf folgendem Wege erhalten:

Isopropylmethylketon $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$ lässt sich durch Behandlung mit Zink und Allyljodid in einen tertiären Alkohol von der Formel:

$$(CH_3)_2CH \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} \cdot OH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2,$$

umwandeln, welcher bei der Oxydation mit Chamäleonlösung eine Oxysäure von der Formel:

$$(CH_3)_2CH \cdot \underset{\displaystyle CO_2H}{\overset{\displaystyle |}{C}} \cdot OH \cdot CH_2 \cdot CO_2H,$$

liefert.

Diese Oxysäure geht unter der Einwirkung von Schwefelsäure in ein Lacton über; es muss dabei also ein Verrücken des Hydroxyls von der β-Stellung in die γ-Stellung zum Carboxyl stattfinden.

Das erhaltene Lacton, welches identisch mit dem aus Terakrylsäure entstehenden Lacton ist, kann mithin nur nach der Formel

$$(CH_3)_2C \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{}} CH \cdot CH_2 \cdot CO,$$
$$\underset{O}{\diagup\!\diagdown}$$

---

[1]) Ann. d. Chem. 288, 185. [2]) Ann. d. Chem. 259, 321.
[3]) Journ. Chem. Soc. 1893, Transactions 68, 1332.

zusammengesetzt sein, und für die bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure unter Kohlensäureabspaltung gebildete Terakrylsäure ist dementsprechend in erster Linie die Formel:

$$(CH_3)_2C:\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle C}{\cdot}}.CH_2.CO_2H,$$

in Betracht zu ziehen. Schon dadurch wird es wahrscheinlich gemacht, dass die Terpenylsäure, welcher die Terakrylsäure entstammt, nach der Formel:

$$(CH_3)_2C\overset{O}{<}\underset{\displaystyle CH_2.CO_2H}{\overset{\displaystyle C}{\cdot}}\!\!>CH_2.CO,$$

zusammengesetzt ist.

S. B. Schryver[1]) hat sodann die Terpenylsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in die bei 99—100° schmelzende Isopropylglutarsäure,

$$(CH_3)_2CH.\underset{\displaystyle CH_2.CO_2H}{\overset{\displaystyle CH}{\cdot}}.CH_2.CO_2H,$$

übergeführt und weiter gezeigt, dass dieselbe Isopropylglutarsäure sich auf dem folgenden Wege synthetisch erhalten lässt:

Durch Erhitzen von Isobutylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Malonsäureester entsteht Isobutylidenmalonsäureester

$$(CH_3)_2CH.CH:\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\overset{\displaystyle C}{\cdot}}.CO_2C_2H_5$$

Dieser condensirt sich mit Natriummalonsäureester in der von Auwers, Köbner und v. Meyenburg[2]) angegebenen Weise zu:

$$(CH_3)_2CH.\underset{\displaystyle CNa.(CO_2C_2H_5)_2}{\overset{\displaystyle C}{\cdot}}.CH.(CO_2C_2H_5)_2.$$

Der aus der Natriumverbindung durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Tetracarbonsäureester wird bei weiterem Erhitzen mit diesem Agens verseift und liefert unter Kohlensäureabspaltung die Isopropylglutarsäure:

$$(CH_3)_2CH.\underset{\displaystyle CH_2.CO_2H}{\overset{\displaystyle CH}{\cdot}}.CH_2.CO_2H.$$

Die Terpenylsäure, eine Lactonsäure, welche sich, wie hierdurch bewiesen ist, von einer Isopropylglutarsäure ableitet, kann mithin nur nach der Formel:

$$(CH_3)_2C\overset{O}{<}\underset{\displaystyle CH_2.CO_2H}{\overset{\displaystyle CH}{\cdot}}\!\!>CH_2.CO,$$

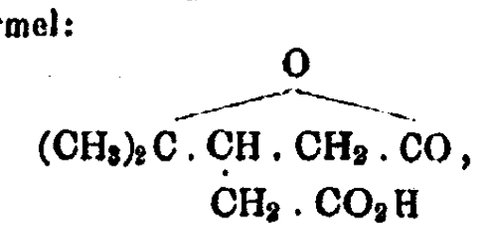
constituirt sein.

[1]) Journ. Chem. Soc. 1893, Transactions 63, 1343.
[2]) Diese Berichte 24, 2887.

Nach unserem Dafürhalten sind die Schryver'schen Versuche, obschon dabei mehrere nicht ganz einfach verlaufende Reactionen hintereinander ausgeführt werden, beweiskräftig.

Da bei alledem noch immer Zweifel an der Constitution der Terpenylsäure geäussert worden sind, haben wir den folgenden Versuch ausgeführt:

Die Constitution der Terebinsäure steht fest. Die Terpenylsäure ist mithin durch Umwandlung in Terebinsäure in sicherster Weise als das nach der Formel:



zusammengesetzte Homologe der Terebinsäure zu charakterisiren.

Oxydation der Terpenylsäure zu Terebinsäure.

Reine, krystallwasserhaltige, bei 56° schmelzende Terpenylsäure, welche beim Trocknen über Schwefelsäure 9.45 pCt. Wasser verlor (die Formel $C_8H_{12}O_4 + H_2O$ verlangt 10.46 pCt. Wasser), wurde nach dem Trocknen mit folgenden Resultaten analysirt:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.
Procente: C 55.81, H 6.98.
Gef. » » 55.52, » 7.20.

Sie ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Man kann darüber Salpetersäure von 1.16—1.40 Vol. Gew. wiederholt abrauchen, ohne dass sie wesentlich verändert wird. Wenn man sie aber mit noch stärkerer Salpetersäure bis zur kräftigen Entwicklung rother Dämpfe erhitzt und den Ueberschuss der Salpetersäure nach Zusatz von Wasser abdampft, so werden geringe Mengen von Terpenylsäure in Terebinsäure umgewandelt. Besser wirkt Chromsäuregemisch. Bei der Oxydation einer Auflösung von 6 Theilen Terpenylsäure in 200 Theilen Wasser mit 6 Theilen Chromsäure und 9 Theilen Schwefelsäure wurden daraus bereits erhebliche Mengen von Terebinsäure gebildet. Die besten Resultate haben wir bei Anwendung einer 5procentigen Kaliumpermanganatlösung erhalten, welche Methode mehr als 25 pCt. vom Gewicht der angewandten Terpenylsäure an reiner bei 174° schmelzender Terebinsäure lieferte.

Es ist nicht ganz leicht, das Gemenge von Terpenylsäure und Terebinsäure von einander zu trennen [1]). Wenn man die wässrige Lösung, welche die beiden Säuren enthält, zuerst mit Chloroform und sodann mit Aether auszieht, so nimmt das erste Extractionsmittel

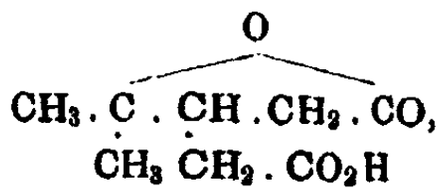
[1]) Siehe z. B. Fittig und Krafft, Ann. d. Chem. 208, 72 und Fittig und Levy, ibid. 256, 110.

vorwiegend Terpenylsäure, das letztere wesentlich Terebinsäure auf. Eine weitere Trennung der beiden Säuren lässt sich, ähnlich wie Fittig und seine Schüler sie bereits ausgeführt haben, auf folgendem Wege bewirken:

«Das Gemenge von Terpenylsäure und Terebinsäure, welches noch grössere Mengen von Terebinsäure enthält, wird einige Zeit auf 105—110° erhitzt, wobei Terpenylsäure schmilzt und der grössere Theil der vorhandenen Terebinsäure sich in fester Form zu Boden setzt. Die davon abgegossene Auflösung von Terebinsäure in flüssiger Terpenylsäure wird in wenig Chloroform aufgenommen, wobei zunächst eine klare Lösung entsteht. Aus dieser krystallisirt aber nach kurzer Zeit die vorhandene Terebinsäure aus. Die Terebinsäure kann durch Waschen mit wenig Aether von Terpenylsäure und die Terpenylsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von Terebinsäure völlig getrennt werden.

Die zu den Oxydationsversuchen angewandte Terpenylsäure war vorher auf diesem Wege in sorgfältigster Weise gereinigt worden; es konnte darin weder auf dem angegebenen Wege noch durch die Analyse die geringste Menge von Terebinsäure nachgewiesen werden.

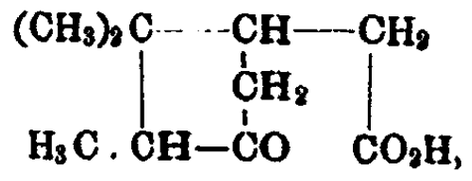
Der von uns ermittelte Uebergang von Terpenylsäure in Terebinsäure bestätigt die sich aus der oben erörterten Schryver'schen Untersuchung für die Terpenylsäure ergebende Constitution und charakterisirt dieselbe als die nach der Formel:



zusammengesetzte Methyl-1-pentanolid-2.5-äthylsäure-3.

Terebinsäure und Terpenylsäure sind bislang aus Terpentinöl dargestellt worden. Bei der Bereitung von Terebinsäure ist Salpetersäure[1]), und bei der Gewinnung von Terpenylsäure[2]) sind Kaliumbichromat und Schwefelsäure als Oxydationsmittel empfohlen worden.

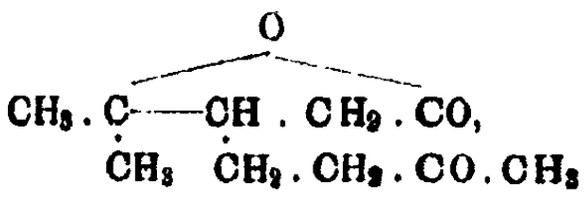
Nachdem nunmehr festgestellt ist[3]), dass als erstes Oxydationsproduct des Pinens Pinonsäure,



entsteht und dass diese unter der Einwirkung saurer Agentien, namentlich bei erhöhter Temperatur, in Methoäthylheptanonolid,

---

[1]) R. Fittig und B. Mielck, Ann. d. Chem. 180, 47.
[2]) R. Fittig und C. Hempel, Ann. d. Chem. 180, 77.
[3]) F. Tiemann u. F. W. Semmler, diese Berichte 28, 1345 u. 29, 529.



übergeht [1]), ist es klar, dass diese Verbindung, welche bei der Oxydation des Terpentinöls in saurer Lösung vorübergehend entstehen muss, in erster Linie die beiden Säuren, Terpenylsäure und Terebinsäure, geliefert hat. R. Fittig und C. Hempel [2]) geben an, dass die Oxydation des Terpentinöls mit Salpetersäure wesentlich anders als mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure verlaufe. Ob dies davon herrührt, dass bei der Oxydation mit Salpetersäure auch die sehr beständige, aber schwierig zu isolirende Pinsäure[3]) entsteht, müssen weitere Versuche lehren.

Das entweder nach der Wallach'schen Vorschrift [4]) durch Oxydation von Terpineol oder durch Umlagerung von Pinonsäure [5]) leicht erhältliche, bei 64—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid ist in der That das geeignetste Ausgangsmaterial für die Darstellung von Terpenylsäure und Terebinsäure. Je nach den innegehaltenen Versuchsbedingungen entsteht daraus die eine oder die andere Säure.

Will man Terpenylsäure bereiten, so verfährt man zweckmässig nach Wallach [6]), welcher constatirt, dass sich unter den von ihm innegehaltenen Bedingungen nur Terpenylsäure und selbst nicht Spuren von Terebinsäure bilden. Will man aber aus Methoäthylheptanonolid Terebinsäure darstellen, so muss man etwas stärker oxydiren. Wir haben die folgenden Verhältnisse zweckmässig gefunden:

37 Theile Methoäthylheptanonolid werden unter Umrühren einer Auflösung von 126 Theilen Kaliumpermanganat in 1500 Theilen Wasser hinzugefügt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis lebhafte Kohlensäureentwickelung beginnt. Diese dauert etwa eine halbe Stunde, auch wenn man die Wärmequelle entfernt. Die vom Manganschlamm abfiltrirte farblose Flüssigkeit wird eingeengt, mit Schwefelsäure angesäuert, zunächst mit Chloroform ausgeschüttelt und dann ausgeäthert. Chloroform nimmt, wie bereits erläutert, grossentheils Terpenylsäure und Aether zumal Terebinsäure auf. Die beiden Säuren werden auf die angegebene Weise gereinigt. Die Ausbeute an reiner Terebinsäure beträgt mehr als 34 pCt. der theoretischen Ausbeute.

[1]) A. v. Baeyer, diese Berichte 29, 326 und F. Tiemann u. F. W. Semmler, diese Berichte 29, 535.

[2]) Ann. d. Chem. 180, 77. [3]) A. v. Baeyer, dise Berichte 29, 327.

[4]) Ann. d. Chem. 275, 151. [5]) loc. cit.

[6]) Ann. d. Chem. 277, 118.

166. Richard Willstätter: Ueber ψ-Tropin.

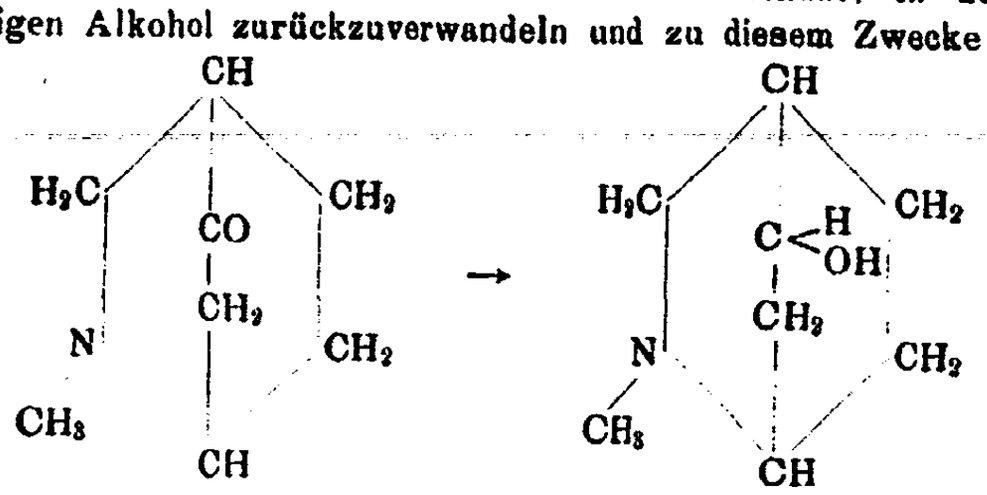
(Zweite Abhandlung über »Ketone der Tropingruppe«.)

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

(Eingegangen am 26. März.)

Vor Kurzem ist es mir[1]) gelungen — und etwa zu gleicher Zeit den Herren G. Ciamician und P. Silber[2]) — Tropin durch vorsichtige Oxydation mittels Chromsäure in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung ($C_8H_{13}NO$) überzuführen, welche ich als Keton[3]) der Tropinreihe aufgefasst und »Tropinon«[4]) genannt habe.

Dieses Amidoketon habe ich mich nun bemüht, in den zugehörigen Alkohol zurückzuverwandeln und zu diesem Zwecke



die Reduction von Tropinon in alkalischer und saurer Lösung studirt, nämlich mit Natrium in feuchter ätherischer sowie in alkoholischer

[1]) Diese Berichte 29, 393.

[2]) Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct., I. Sem., 101 und diese Berichte 29, 490.

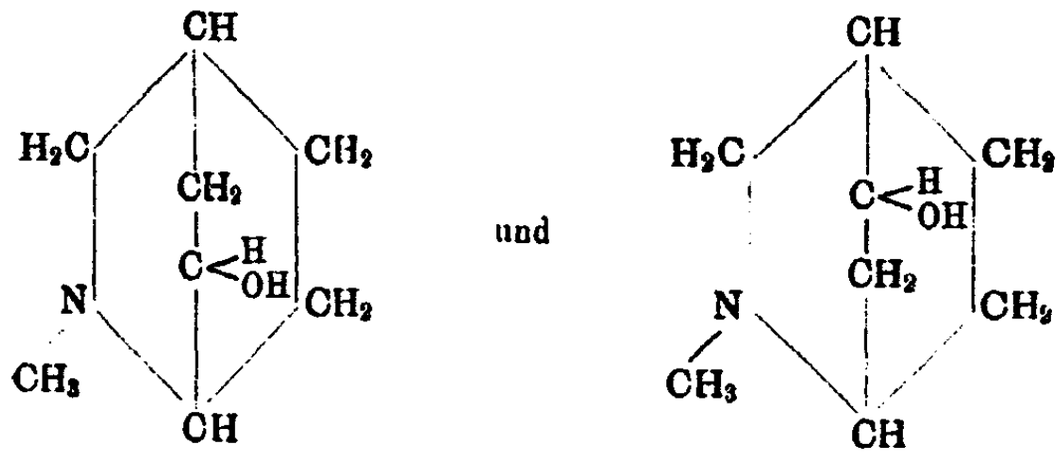
[3]) Hrn. Ladenburg möchte ich zugeben, dass sich vom Standpunkt seiner Tropinformel das Tropinon als Aldehyd auffassen lässt, dass folglich die Existenz dieses Oxydationsproductes keinen Beweis gegen die Ladenburg'sche Anschauung bedeutet. Hingegen halte ich die von Hrn. Ladenburg an meiner Arbeit über Tropinsäure geübte Kritik (diese Berichte 29, 421) für unrichtig, worauf ich zurückkommen werde, sobald mir neues experimentelles Material zur Verfügung stehen wird. Die Bildung von Tropinsäure aus Dioxytropidin und ihre Ueberführung in normale Adipinsäure betrachte ich als zuverlässige Argumente gegen Ladenburg's Auffassung von der Constitution der Tropinsäure.

[4]) Ciamician und Silber bezeichnen die gleiche Verbindung als *n*-Methyltroponin und schlagen (loc. cit.) für die ganze Tropingruppe eine neue Nomenclatur vor, welche sie ihrer zweckmässigen und übersichtlichen Bezeichnungsweise der Granatwurzelalkaloïde (Granatanreihe) nachbilden. Da es mir indessen zweifelhaft erscheint, ob derartig gut und lang eingebürgerte Namen wie Tropin, welches künftig *n*-Methyltropolin zu nennen sein soll, sich werden verdrängen lassen, möchte ich vorerst die bequemen alten Bezeichnungen beibehalten.

Lösung, und ferner mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung. Unter diesen verschiedenartigen Bedingungen ist die Reduction leicht auszuführen und glatt verlaufend. In allen Fällen aber habe ich zu meiner Ueberraschung als Reductionsproduct nicht Tropin erhalten, wie zu erwarten war, sondern eine isomere Base ($C_8H_{15}NO$), welche sich durch ihren um 7° höheren Siedepunkt und um 46° höheren Schmelzpunkt vom Tropin scharf unterscheidet.

Dieses Reductionsproduct des Tropinons zeigte bei sorgfältiger Prüfung völlige Uebereinstimmung mit dem ψ-Tropin, welches C. Liebermann als Spaltungsproduct eines von F. Giesel in javanischen Cocablättern aufgefundenen Nebenalkaloïds entdeckt hat. Lieberman's[1]) interessanter, eingehender Untersuchung verdanken wir die gründliche Kenntniss dieses nur in relativ geringer Menge sich findenden Alkaloïds, des Benzoyl-ψ-tropeïns oder Tropacocaïns, und seines basischen Spaltungsproductes, welches sich durch Benzoylirung wieder in das Alkaloïd zurückverwandeln liess. Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution jener mit Tropin isomeren Spaltungsbase fand Liebermann in der Untersuchung der Oxydation mit Chromsäure, welche zu Tropinsäure führte, und der Wasserabspaltung, wodurch Tropidin gebildet wurde.

Zur Erklärung der Isomerie von Tropin und ψ-Tropin entwickelte Liebermann die plausible Annahme, dass diese zwei Basen in Bezug auf den Ort des alkoholischen Hydroxyls verschieden seien und gab der Beziehung zwischen beiden, als stellungsisomer betrachteten Verbindungen, mittels folgender Formeln Ausdruck:



Mit dieser Anschauung von der Natur des ψ-Tropins ist aber dessen Entstehung aus Tropinon nicht in Einklang zu bringen. Nachdem nun die Iditität der durch Reduction von Tropinon gewonnenen Base mit dem natürlichen ψ-Tropin durch Untersuchung aller von Liebermann beschriebenen Salze, ferner durch das Studium seines Benzoylderivates und der charakteristischen Verbindungen desselben

[1]) Diese Berichte **24**, 2336 und 2587; **25**, 927. Vergl. auch O. Hesse, Ann. d. Chem. **271**, 208.

sowie durch directen Vergleich dieses synthetischen Alkaloïds mit einem aus der Coca stammenden Präparate von Benzoyl-ψ-tropeïn ausser Zweifel gestellt war, habe ich einen Versuch ausgeführt, welcher über die Constition des ψ-Tropins und über seine Beziehungen zu Tropin entscheidende Aufklärung bringen musste. Das durch Reduction von Tropinon erhaltene ψ-Tropin habe ich nämlich durch gelinde Oxydation wieder in das entsprechende Keton $C_8H_{13}NO$ übergeführt: es zeigte sich, dass ψ-Tropin das nämliche Keton, Tropinon, vom Schmp. 42° und Sdp. 224—225° liefert wie Tropin.

Was die Ueberführung von Tropinon in ψ-Tropin hatte vermuthen lassen, das bewies dessen Rückverwandlung in Tropinon durch Oxydation: nämlich, dass Tropin und ψ-Tropin nicht stellungsisomer sind, sondern dass die beiden dem nämlichen Keton entsprechenden Alkoholbasen das Hydroxyl an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Da nun das ψ-Tropin zu Folge einer Beobachtung Liebermann's, welche ich mit der auf neuem Wege erhaltenen Base bestätigen konnte, inactiv ist ebenso wie Tropin, so dürfte zur Deutung der Beziehung zwischen ψ-Tropin und Tropin, dessen Formel (nach Merling) drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält und nicht symmetrisch ist, nur eine befriedigende Erklärung möglich sein: wir müssen annehmen, dass Tropin und ψ-Tropin geometrisch isomer sind.

Dieser Isomeriefall weicht von den Beispielen aus dem Gebiet hydroaromatischer Verbindungen, an welchen von Baeyer[1]) die Lehre der geometrischen Isomerie entwickelt hat, darin ab, dass nicht zwei, an Kohlenstoffatome des Rings gebundene Substituenten vorhanden sind, deren verschiedene Stellung zur Ringebene die Isomerie bedingt — ebenso wie dies in jüngster Zeit auf dem Gebiet der Piperidinderivate von L. Levy und R. Wolffenstein[2]) bei den Copellidinen und von E. Besthorn[3]) bei den Hexahydrochinolinsäuren beobachtet worden ist.

Eine Erklärung für die geometrische Isomerie von Tropin und ψ-Tropin zu geben, wäre heute verfrüht in Anbetracht der Spärlichkeit des experimentellen Materials und des Mangels an Erfahrungen über geometrische Isomerie bei einfacheren Ringgebilden, wie die folgende Zusammenstellung zeigen mag.

1. Geometrische Isomerie beim Cyclohexan. Nach den Anschauungen, welche H. Sachse[4]) entwickelt hat, kann das Cyclohexan ohne Spannung in zwei verschiedenen Formen existiren. In der That scheint dies aber nicht der Fall zu sein, denn alle experimen-

[1]) Ann. d. Chem. 245, 128 und 258, 176.
[2]) Diese Berichte 28, 2270. [3]) Diese Berichte 28, 3151.
[4]) Diese Berichte 23, 1363 und Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 203.

tellen Ergebnisse haben bis jetzt die Postulate von Sachse's Ansicht unerfüllt gelassen und sich in voller Uebereinstimmung befunden mit den Forderungen der von Baeyer'schen Anschauung über die Configuration der Polymethylenringe. So lange dies fernerhin der Fall sein wird, so lange wir also z. B. nur eine Hexahydrobenzoësäure kennen, haben wir zur Erklärung der Cistransisomerie an der Annahme festzuhalten, dass der Kohlenstoffring des Cyclohexans eine mittlere Gleichgewichtslage einnimmt und dass die Kohlenstoffatome des Cyclohexans wie der übrigen Polymethylene einer Ringebene angehören. Dies ist Hrn. Prof. v. Baeyer's heutige Ansicht, welche ich mit seiner gütigen Erlaubniss hier anführe.

2. Geometrische Isomerie beim Piperidin. Bei einigen Monosubstitutionsproducten des Piperidins, nämlich bei den Coniinen und Pipecolinen, hat A. Ladenburg[1]) das Auftreten geometrischer Isomerie angenommen und zur Erklärung derselben mehrere Hypothesen[2]) entwickelt. Leider ist aber das zu Grunde liegende Beobachtungsmaterial noch zu spärlich und unsicher[3]), um eine Entscheidung zu erlauben.

3. Geometrische Isomerie bei stickstoffhaltigen Doppelringen. Wenn zwei Kohlenstoffaffinitäten des Cyclohexans zur Bildung einer Parabrücke, eines Doppelringes, in Anspruch genommen werden, so kann eine Verzerrung des Hexamethylenringes eintreten, über deren geometrische Folgen wir noch keine Vorstellung besitzen. So lange wir noch aller Erfahrungen über geometrische Isomerie bei stickstofffreien dicyclischen Gebilden, wie den Borneolen, und zuverlässiger Kenntnisse über geometrische Isomerie bei Monosubstitutionsproducten des Piperidins ermangeln, fehlt es an den nothwendigen Grundlagen zur Beurtheilung der geometrischen Isomerie bei dem aus Piperidin und Cyclohexan combinirten Tropinringsystem.

Vielleicht handelt es sich bei Tropin und ψ-Tropin um Cistransisomerie, beruhend auf verschiedener räumlicher Lage des am Stickstoff befindlichen Methyls und des an Kohlenstoff gebundenen Hydroxyls zu einander bezw. zum Ringgebilde. Mit einer derartigen Annahme stände die Beobachtung in Einklang, dass die beiden Alkoholbasen sich in das nämliche Amidoketon überführen lassen.

Die Entstehung von ψ-Tropin durch Reduction von Tropinon sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung liess vermuthen, dass von

---

[1]) Diese Berichte 26, 854 und 27, 853.

[2]) Vergl. hierzu L. Simon, Bull. soc. chim. 9, 949 und 10, 759; Ladenburg 10, 801.

[3]) R. Wolffenstein, diese Berichte 27, 2615; A. Ladenburg, diese Berichte 27, 3062; W. Marckwald, diese Berichte 29, 43; A. Ladenburg, diese Berichte 29, 422.

den beiden Isomeren das ψ-Tropin das stabilere sei; dieser Erwägung folgend, habe ich mich bemüht, Tropin direct in das höher siedende und höher schmelzende Isomere überzuführen. In der That ist dies gelungen. Während Tropin bei mehrstündigem Kochen mit einer Lösung von Natriumäthylat in Aethylalkohol unverändert blieb, liess es sich — und zwar mit recht guter Ausbeute unter genau ermittelten Bedingungen — durch Erhitzen mit einer amylalkoholischen Lösung von Natriumamylat in ψ-Tropin verwandeln. Auch in diesem Falle habe ich mich zur sicheren Identificirung mit dem ψ-Tropin von Liebermann sowie mit dem Reductionsproduct des Tropinons, nicht mit der Feststellung von Schmelzpunkt und Siedepunkt begnügt, sondern die charakteristischen Salze sowie das Benzoyl-ψ-tropeïn und die Derivate des letzteren genau untersucht und verglichen.

In den Solanaceen ist das Auftreten von ψ-Tropin bisher nicht festgestellt worden, aber dennoch lässt es sich vermuthen, dass die Base in den Alkaloïden der Atropinreihe enthalten ist, vielleicht auch, dass auf ihre Existenz gewisse noch unerklärte Isomeriefälle in dieser Gruppe von Pflanzenbasen zurückzuführen sind. Liebermann hatte anfangs die Identität von ψ-Tropin mit dem von Ladenburg und Roth[1]) bei der Spaltung von Hyoscin erhaltenen Pseudotropin angenommen, doch verlor diese Vermuthung später an Wahrscheinlichkeit, als C. Liebermann und L. Limpach die Bildung von Tropidin aus ψ-Tropin beobachteten und namentlich als sie die Verschiedenheit des Tropyl-ψ-tropeïns vom Hyoscin constatirten[2]). Gründliche Untersuchungen, welche gleichzeitig von E. Schmidt[3]) und von O. Hesse[4]) ausgeführt wurden, haben dann ergeben, dass das basische Spaltungsproduct (»Orcin« nach Hesse, »Scopolin« nach Schmidt) des heute im Handel erhältlichen Hyoscins (aus Hyoscyamus niger) oder Scopolamins (aus Scopolia atropoïdes) nicht mit Tropin isomer ist, sondern die Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_2$ besitzt.

Die Verwandlung von Tropin in Benzoyl-ψ-tropeïn (Tropacocaïn), welche ich auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt habe, bedeutet die erste Ueberführung eines Solanaceenalkaloïds in ein Alkaloïd der Coca. Die Auffindung des Benzoyl-ψ-tropeïns in den javanischen Cocablättern durfte C. Liebermann vor fünf Jahren als eine erneute Bestätigung des durch A. Einhorn's[5]) sowie seine eigenen[6]) Untersuchungen festgestellten Zusammenhanges zwischen der Cocaïn- und Atropingruppe begrüssen. Nun erscheint uns jenes Vorkommen von

[1]) Diese Berichte 17, 151.

[2]) Auch Ladenburg bezweifelte die Identität seines Pseudotropins mit ψ-Tropin; vergl. diese Berichte 25, 2392.

[3]) Arch. d. Pharm. 230, 207 und diese Berichte 25, 2601.

[4]) Ann. d. Chem. 271, 110 und 276, 84.

[5]) Diese Berichte 23, 1338. [6]) Diese Berichte 23, 2518 u. 24, 606.

Tropacocaïn noch beachtenswerther und die Beziehung zwischen den beiden Alkaloïdreihen klarer, da wir finden, dass den basischen Spaltungsproducten von Atropin und Tropacocaïn die nämliche Constitution, aber verschiedene Configuration zukommt.

Experimenteller Theil.

Reduction von Tropinon.

Bei der Reduction von Tropinon habe ich unter verschiedenen Bedingungen — sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung — in quantitativer Ausbeute ψ-Tropin gewonnen, ohne dass es mir bis jetzt gelungen wäre, daneben die Entstehung von Tropin auch nur in untergeordneter Menge nachzuweisen. Bei sämmtlichen Reductionsversuchen habe ich die Beendigung der Reaction leicht daran erkennen können, dass eine isolirte Probe der Base weder beim Erwärmen mit Silbernitrat einen Silberspiegel gab, noch mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung ein Phenylhydrazon lieferte, das sich beim Alkalischmachen mit Soda als Oel abschied.

Am geeignetsten für die Darstellung des Alkamins erwies sich die

Reduction mit Natrium und Aethylalkohol. In die siedende Lösung von 10 g Tropinon in 100 g absolutem Alkohol werden allmählich 10 g Natrium in kleinen Portionen eingetragen; nach der Auflösung des Natriums destillirt man den Alkohol grösstentheils mit Wasserdampf ab und extrahirt die concentrirte alkalische Flüssigkeit, an deren Oberfläche sich die Base als beinahe farbloses Oel ausgeschieden hat, wiederholt mit Aether. Das Reductionsproduct wird durch Eindampfen der ätherischen Lösung isolirt und durch Destillation unter gewöhnlichem Druck und durch Ausfällen aus concentrirter heisser Lösung in Benzol mittels Ligroïn leicht völlig rein gewonnen.

Schwieriger und langsamer findet die Bildung von ψ-Tropin statt bei der

Reduction mit Natrium in feuchter ätherischer Lösung. Zu der über mässig concentrirte Natronlauge geschichteten Lösung von 5 g Tropinketon in 50 g Aether werden unter häufigem Umschütteln im Verlauf von 4 Tagen 4 Portionen von je 5 g Natrium in kleinen Stückchen gegeben; nur bei Anwendung eines so beträchtlichen Ueberschusses an Reductionsmittel zeigte sich das Reactionsproduct frei von Tropinon. Die ätherische Lösung wurde nach Beendigung der Reduction von der Natronlauge abgehoben und eingedampft, das entstandene ψ-Tropin alsdann, wie oben angegeben, gereinigt. Im Gegensatz zu dieser Methode verläuft die

Reduction mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung sehr rasch und glatt; das Verfahren war dem von Emil

Fischer[1]) bei der Ueberführung von Triacetonamin in das entsprechende Alkamin[2]) angewandten ähnlich. 5 g Tropinon werden in 50 g Wasser gelöst und mit Salzsäure bis zu schwach saurer Reaction versetzt; unter Eiskühlung trägt man 100 g 3proc. Natriumamalgam allmählich in erbsengrossen Stücken ein, wobei durch Zutropfen der erforderlichen Menge Salzsäure die Reaction stets schwach sauer erhalten wird. Nach Beendigung der Reduction sättigt man die Lösung mit Aetzkali und gewinnt die Base durch Ausschütteln mit Aether.

Das nach jedem dieser drei Reductionsverfahren erhaltene ψ-Tropin destillirt unter gewöhnlichem Druck unzersetzt als farblose, rasch krystallinisch erstarrende Flüssigkeit constant bei 235—236° (bei 729 mm, Thermometer bis 130° im Dampf); der corr. Sdp. ist 240—241°, wie auch Liebermann angiebt. (Sdp. von Tropin 233° corr.)

Durch Auflösen in wenig siedendem Benzol und vorsichtigen Zusatz von Petroläther erhält man die Base prächtig krystallisirt in bündelförmig und federfahnenartig gruppirten Prismen mit pyramidaler Endigung; Schmp. 108° (nach Liebermann 106—107°, nach Hesse 108°).

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO$.
Procente: C 68.09, H 10.64, N 9.93.
Gef. » » I. 68.01, II. 68.47, » I. 10.52, II. 10.58, » I. 10.08, II. 10.13[3]).

Die optische Inactivität von ψ-Tropin konnte ich bestätigen, da eine Lösung von 2 g der Base in 8 g Wasser keine Drehung der Polarisationsebene bewirkte.

Beim Erhitzen des Alkamins mit Eisessig-Schwefelsäure entstand Tropidin vom Sdp. 163° (corr.), dessen Platindoppelsalz in orangerothen Prismen vom Schmp. 225° (unter Zersetzung) krystallisirte.

Um jeden Zweifel an der Identität des Reductionsproductes von Tropinon mit dem Spaltungsproduct des von Liebermann untersuchten Benzoyl-ψ-Tropeïns zu beseitigen, habe ich eine grosse Anzahl charakteristischer Derivate genau untersucht und ich möchte behufs einwandfreier Beweisführung das Wichtigste dieses experimen-

---

[1]) Diese Berichte 17, 1789.

[2]) Ich möchte hier erwähnen, dass bei der Reduction von Triacetonamin nach Heintz (Ann. d. Chem. 188, 304) nicht allein Triacetonalkamin entsteht, sondern daneben eine von Heintz als isomer betrachtete Base (Pseudotriacetonalkamin); indessen erklärt E. Fischer (diese Berichte 17, 1792) Zusammensetzung und Molekulargrösse dieser Base für zweifelhaft. Auch bei der Reduction von *n*-Methylgranatonin mittels Natriumamalgam entsteht nach Ciamician und Silber (diese Berichte 26, 2740) neben der entsprechenden Alkoholbase eine zweite noch nicht näher untersuchte Verbindung.

[3]) Die Präparate für Anal. I und II waren auf verschiedene Weise hergestellt.

tellen Materials mittheilen, obwohl ich den genauen Angaben von Liebermann nichts Wesentliches hinzuzufügen habe.

ψ-Tropin-Chlorhydrat. Aus absolutem Alkohol, worin es in der Hitze leicht löslich ist, umkrystallisirt, bildet es glänzende prismatische Krystalle, welche beim Aufbewahren über Schwefelsäure nicht matt werden. In Wasser spielend leicht löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen von 250° an unter Braunfärbung, schmilzt erst bei 280—282° unter Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO.HCl$.
Proc.: Cl 20.00.
Gef. » » I. 19.61, II. 19.70.

Das Pikrat der Base ist leicht, das Quecksilberchlorid-Doppelsalz schwer löslich. Das Jodmethylat krystallisirt aus Wasser worin es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in blendend weissen Würfeln.

Golddoppelsalz des ψ-Tropins. Eigelber, flockiger Niederschlag, welcher in heissem Wasser leicht löslich ist und sich daraus in goldgelben, glänzenden Blättchen und Nädelchen abscheidet. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt das Salz bei 225° unt. Zers. (Nach Liebermann bei 225°, nach Hesse bei 202°.)

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$.
Procente: Au 40.96.
Gef. » » I. 41.14, II. 41.05.

Platinchlorwasserstoffsaures ψ-Tropin. Das charakteristische, in Wasser sehr leicht lösliche Salz wurde aus sehr concentrirter heisser Lösung in Prismen und Spiessen von wechselndem Krystallwassergehalt, bei langsamer Krystallisation aus weniger conc. Lösung in glänzenden orangerothen Täfelchen gewonnen, welche, wie Liebermann angiebt, bei 105° 4 Mol. Wasser verlieren und bei 206—207° unt. Zers. schmelzen. (Schmp. nach Hesse 206°.)

Analyse: Ber. für $(C_8H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4.4H_2O$.
Procente; H_2O 9.43.
Gef. » » 9.47, 9.70.
Ber. für $(C_8H_{16}NO.HCl)_2PtCl_4$.
Procente: Pt 28.18.
Gef. » » 28.39, 27.98.

Benzoyl-ψ-tropeïn. Mittels des von Liebermann ausgearbeiteten Verfahrens habe ich das Reductionsproduct des Tropinons in sein Benzoylderivat übergeführt, welches durch Verwandeln in sein bromwasserstoffsaures Salz und Umkrystallisiren desselben aus Wasser gereinigt wurde. Aus dem Salz wieder isolirt, erstarrte das Alkaloïd rasch krystallinisch; es schmolz bei 49°, gleichzeitig mit einem Präparat von natürlichem Tropacocaïn, welches die Firma E. Merck so freundlich war, mir zu überlassen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}NO_2$.

Procente: C 73.46, H 7.75, N 5.72.

Gef. » » 73.19, » 7.84, » 5.98.

Ebenso wie die Alkaloïdbase, zeigten deren Salze mit den zum Vergleich aus Tropacocaïn dargestellten Proben sowie mit den citirten Angaben völlige Uebereinstimmung.

Nitrat und Pikrat sind schwer löslich; mit Quecksilberchlorid giebt das salzsaure Salz eine krystallinische Fällung. Bromwasserstoffsaures Benzoyl ψ-tropeïn: seidenglänzende Blätter, in kaltem Wasser recht schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}NO_2 . HBr$.

Procente: Br 24.54.

Gef. » » 24.16.

Das Chlorhydrat krystallisirte aus absolutem Alkohol, worin es in der Wärme leicht, kalt schwer löslich ist, in stark lichtbrechenden Täfelchen von rhombischem Habitus und vom Schmp. 270° (unt. Zers.)

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}NO_2 . HCl$.

Procente: Cl 12.61.

Gef. » » 12.40.

Das sehr schwer lösliche Platindoppelsalz krystallisirte aus viel heissem Wasser in hellen Flöckchen, welche aus äusserst feinen Nadeln zusammengesetzt waren.

Das Golddoppelsalz schied sich aus Wasser, worin es auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, in Nadeln ab, vom Schmp. 207—208° (unt. Zers.).

Umlagerung von Tropin in ψ-Tropin.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass Tropin bei mehrstündigem Kochen mit einer concentrirten Lösung von Natriumäthylat in Aethylalkohol völlig unverändert bleibt, gelang es mir, die Umwandlung in ψ-Tropin durch die Einwirkung einer höher siedenden Alkoholatlösung herbeizuführen, nämlich durch Kochen mit einer Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol. Um indessen für diese Umlagerung günstige Bedingungen zu ermitteln, unter welchen sich constant gute Ausbeuten der isomeren Base erzielen liessen, bedurfte es zahlreicher Vorversuche. Das Ergebniss derselben ist, dass für ein gutes, sich gleichbleibendes Resultat die Anwendung nur geringer Mengen Tropin (nicht viel mehr als 5 g) unerlässlich ist, sowie eine für die angewandte Menge genau zu ermittelnde günstige Zeitdauer des Erhitzens. Verarbeitet man nämlich grössere Portionen von Tropin auf einmal, so ist die Quantität unverändert zurückgewonnener Base stets eine beträchtliche; kocht man zu lange, so zeigt sich das Reactionsproduct stark verunreinigt durch höher siedende, syrupöse Beimengungen, deren Natur ich noch nicht aufgeklärt habe. Bevor

es mir gelungen war, vortheilhafte Bedingungen für die Ueberführung von Tropin in ψ-Tropin zu eruiren, zeigte das Product der Einwirkung von Natriumamylat selbst bei wiederholter Destillation keinen annähernd scharfen Siedepunkt; doch liess sich auch aus derartigen Gemengen durch wiederholtes Umkrystallisiren ein einheitliches Product isoliren.

Um zu untersuchen, ob die höher siedenden Beimengungen des ψ-Tropins vielleicht durch intermediäre Bildung von Tropidin und Polymerisation oder Condensation der ungesättigten Base entstanden sein könnten, habe ich Tropidin denjenigen Bedingungen ausgesetzt, unter welchen aus Tropin ein Maximum der hochsiedenden Producte gebildet wurde: doch zeigte es sich, dass Tropidin bei mehrstündigem Kochen mit Natriumamylat völlig unverändert bleibt.

Bei dem nachfolgend beschriebenen Verfahren habe ich — im Mittel von sechs Parallelversuchen — in einer Ausbeute von etwa 75 pCt. der Theorie die einmal destillirte, innerhalb dreier Grade aufgefangene Hauptfraction von ψ-Tropin gewonnen, in einer Ausbeute von 50—55 pCt. die völlig reine, zwei Mal destillirte und ein Mal umkrystallisirte Base. Ich bezweifle übrigens nicht, dass die Bedingungen und folglich die Ausbeuten noch der Verbesserung fähig sind.

In 100 g Amylalkohol werden 10 g Natrium aufgelöst und zur kochenden Amylatlösung 5 g Tropin, gelöst in 5 g Amylalkohol, hinzugefügt; die Flüssigkeit wird alsdann 2¼ Stunden lang zum Sieden erhitzt. Darauf wird die amylalkoholische Lösung vor dem völligen Erkalten mit 40 g Wasser durchgeschüttelt; die amylalkoholische und die wässrige Schicht werden getrennt, letztere mit Aether extrahirt, dann die ätherische Lösung sowie die amylalkoholische Schicht mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Die salzsaure Lösung der Base wird vom anhaftenden Amylalkohol durch mehrmaliges Ausäthern befreit, alsdann mit Kali gesättigt und mit Chloroform oder Aether extrahirt. Das Lösungsmittel wird abgedunstet und die zurückbleibende Base durch fractionirte Destillation (unter Anwendung eines kleinen Fractionirraufsatzes) gereinigt; bei Wiederholung der Destillation geht die Hauptmenge zwischen 240—241° (corr.) über. Aus heissem Benzol durch Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt, zeigte das so gewonnene ψ-Tropin den Schmp. 108° und stimmte bei genauem Vergleich mit dem Reductionsproduct von Tropinon in jeder Hinsicht völlig überein [1]), so dass ich mich damit begnügen kann, die zur Con-

[1]) Auch ein durch Umlagerung aus Tropin gewonnenes Präparat von ψ-Tropin liess in conc. wässriger Lösung keine Drehung der Polarisationsebene erkennen. Die Isomerisation von Tropin bildet daher keine Parallele zur Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin (diese Berichte **21**, 1717; 2777; 3069) oder zur Ueberführung von *L*-Ecgonin in *R*-Ecgonin (nach Einhorn und Marquardt, diese Berichte **28**, 468; 979).

statirung der Reinheit der Base und ihrer Derivate ausgeführten Analysen hier anzugeben.

ψ-Tropin. Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO$.

Procente: C 68.09. H 10.64. N 9.93.

Gef. » » 67.77, 67.89, » 10.50, 10.81, » 10.14.

Chlorhydrat. Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO.HCl$.

Procente: Cl 20.00.

Gef. » » 19.68.

Platindoppelsalz (Schmp. unter Zers. 206°). Analyse: Ber. für $(C_8H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4.4H_2O$.

Procente: H_2O 9.43.

Gef. » » 9.71, 9.25.

Ber. für $(C_8H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 28.18.

Gef. » » 28.10, 28.16.

Golddoppelsalz (Schmp. unter Zers. 220—225°). Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$.

Procente: Au 40.96.

Gef. » » 40.86.

Benzoyl-ψ-tropeïn. Auch das direct aus Tropin dargestellte ψ-Tropin habe ich in sein charakteristisches Benzoylderivat übergeführt, welches rasch krystallisirte und den Schmp. 49° zeigte. Bromhydrat und Nitrat des synthetischen Alkoloïds zeigten die charakteristische Schwerlöslichkeit; der Schmp. wurde für das Chlorhydrat bei 271° (Zers.), für das Golddoppelsalz bei 208° (unter Zers.) gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}NO_2$.

Procente: C 73.46, H 7.75.

Gef. » » 73.30, » 7.98.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}NO_2.HBr$.

Procente: Br 24.54.

Gef. » » 24.22.

Einige Versuche, das ψ-Tropin in Tropin zurückzuverwandeln, z. B. durch Behandeln mit Schwefelsäure in der Kälte, blieben bisher resultatlos.

Oxydation von ψ-Tropin zu Tropinon.

Den für die Constitutionsfrage des ψ-Tropins entscheidenden Oxydationsversuch habe ich sowohl mit einem durch Reduction von Tropinon dargestellten Präparate wie auch mit dem sorgfältig gereinigten Product der Einwirkung von Natriumamylat auf Tropin ausgeführt unter Befolgung der Vorschrift[1]), welche ich kürzlich für die Darstellung von Tropinon angegeben habe. Je 6 g ψ-Tropin lieferten 5 g Tropinon vom Schmp. 42° und Sdp. 224—225° (corr.); um die

[1]) R. Willstätter, diese Berichte 29, 396.

Identität dieses Oxydationsproductes mit dem aus Tropin durch Behandeln mit Chromsäure gewonnenen Amidoketon vollkommen sicher zu stellen, habe ich nicht nur die Base selbst, sondern auch sämmtliche, in meiner Arbeit »Ueber das Tropinon« beschriebenen Derivate [1]) verglichen und hierdurch die Uebereinstimmung des Tropinons beider Herkunft constatirt.

Das Oxim krystallisirte aus Petroläther in feinen Prismen vom Schmp. [2]) 111—112°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O$.

Procente: C 62.34, H 9.09, N 18.18.

Gef. » » 62.18, » 9.20, » 18.43.

---

167. A. Hantzsch und Benno Hirsch: Ueber intramolekulare Umlagerungen von Diazoniumrhodaniden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. März.)

Diazorhodanide sind bisher noch nicht beschrieben worden; man erhält sie durch Umsetzen von Diazoniumsalzen mit Rhodankalium. Die einfacheren Diazorhodanide sind gleich den meisten übrigen Diazoniumsalzen in Wasser sehr löslich und müssen deshalb durch Doppelzersetzung in alkoholischer Lösung gewonnen werden. Erst halogenreichere Diazorhodanide z. B. die aus Tribromdiazoniumsalzen, lassen sich bei ihrer geringeren Löslichkeit auch direct durch Doppelzersetzung aus wässriger Lösung fällen. Diese Rhodanide sind in all ihren Eigenschaften den echten Diazoniumsalzen ähnlich und von den in 2 Stereoisomeren existirenden Diazocyaniden verschieden — sie sind also Diazoniumrhodanide.

Das einfache Benzoldiazoniumrhodanid, $C_6H_5N_2 . SCN$, ist sehr unbeständig. Dagegen sind unter den halogenisirten Diazorhodaniden auch relativ haltbarere zu finden. Dieselben zeigen jedoch die Neigung zu einer höchst merkwürdigen Atomverschiebung:

Bei halogenisirten Diazorhodaniden vertauscht der ursprünglich am Diazostickstoff gebundene ionisirbare Rhodanrest unter Umständen sehr leicht mit einem im Benzolkern enthaltenen Halogenatom seinen Platz:

---

[1]) Ich möchte hier erwähnen, dass der l. c. angegebene Zers.-P. von Tropinonchlorhydrat nicht recht scharf und nicht zur Charakterisirung geeignet ist.

[2]) Ciamician und Silber finden (diese Berichte 29, 491) den Schmp. des Tropinonoxims bei 115—116°, wie sie ja auch für Adipinsäure den Schmp. 153—153.5° (corr.) angeben, während ich letzteren zu verschiedenen Malen um 4° niedriger (in Uebereinstimmung mit anderen Autoren) gefunden habe.

Es entstehen also aus Halogendiazoniumrhodaniden sehr leicht Rhodandiazoniumhaloide, also z. B. aus

p-Chlordiazoniumrhodanid $Cl \cdot C_6H_4 \begin{matrix} \\ CNS \end{matrix} > N : N$ — *p*-Rhodandiazoniumchlorid $CNS \cdot C_6H_4 \begin{matrix} \\ Cl \end{matrix} > N : N.$

Diese Umlagerung ist deshalb so bemerkenswerth und eigenthümlich, weil sie ein im Benzolkern gebundenes Halogen betrifft, welches doch in der Regel sehr fest fixirt erscheint; hier wird also schon bei gewöhnlicher Temperatur dieses Halogen herausgenommen und dafür Rhodan substituirt.

Die Umlagerung erfolgt je nach der Natur der Diazoniumrhodanide mit verschiedener Geschwindigkeit. So z. B. bei reinem Chlordiazoniumrhodanid weder in rein wässriger noch in alkoholischer Lösung, wohl aber bei Anwesenheit geringer Mengen von Salzsäure. Alsdann vollzieht sie sich namentlich in alkoholischer Lösung sehr rasch. Bei gewissen halogenreicheren Diazoniumrhodaniden ist die Umlagerungstendenz noch mehr gesteigert.

Die beiden structur-isomeren Salze unterscheiden sich dadurch, dass die ursprünglichen halogenisirten Diazoniumrhodanide stärker gefärbt und weitaus explosiver sind als die durch Umlagerung erzeugten rhodanirten Diazoniumhaloide. Es scheint danach geradezu, als ob die Explosibilität in diesen Fällen durch die Neigung zu der erwähnten intramolekularen Atomverschiebung hervorgerufen oder wenigstens begünstigt werde.

Experimentelles.

Benzoldiazoniumrhodanid, $C_6H_5 \begin{matrix} \\ NCS \end{matrix} > N : N.$

Zu einer kalt bereiteten, absolut alkoholischen Lösung von Diazoniumchlorid fügt man unter starker Abkühlung die ebenfalls kalte absolut alkoholische Lösung der berechneten Menge von Rhodankalium. Augenblicklich fällt die quantitative Menge von Kaliumchlorid aus. Aus dem Filtrat scheidet sich bei der Temperatur der Eismischung und bei starkem Umrühren durch Zusatz von sehr viel absolutem Aether das Diazoniumrhodanid in Form einer dunkelgelben Masse aus. Dieses Diazoniumrhodanid ist so explosiv, dass man es nicht filtriren kann; wenigstens explodirte es jedes Mal beim Versuche direct auf dem noch feuchten Filter. Daher liess man es im Kältegemisch im Becherglas absitzen und decantirte schnell die obere Flüssigkeit ab, das Herausnehmen aus dem Kältegemisch möglichst vermeidend. Man wusch in derselben Weise noch mehrmals mit absolutem Aether aus und entfernte denselben beim letzten Male so viel als möglich. Aus dem gelben, auf dem Boden des Becherglases fest sitzenden Rhodanid wurde sofort eine wässrige Lösung bereitet, diese zum

Gefrieren gebracht und hierauf der noch mechanisch adhärirende Aether abgegossen.

Die wässrige Lösung giebt starke Rhodanreaction und kuppelt mit alkalischen β-Naphtol sofort und sehr stark. Sie ist im Gegensatz zu dem sehr unbeständigen festen Rhodanid recht beständig. Sie kuppelt selbst noch nach tagelangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Immerhin zersetzt sie sich langsam in typischer Weise nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_2 . SCN + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + H . SCN.$$

Denn der Rückstand des ätherischen Extracts gab beim Lösen in Wasser einerseits durch Bromwasser eine Fällung von Tribromphenol, andererseits mit Eisenchlorid die Rhodanreaction [1]).

Da das Salz im festen Zustand nicht analysirbar ist, wurde wenigstens das Verhältniss vom Diazostickstoff zum Rhodanrest in der frisch bereiteten Lösung bestimmt.

Analyse: 20 ccm einer solchen Lösung verbrauchten 4.4 ccm einer $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung = 0.02552 SCN. Ferner gaben weitere 20 ccm derselben Lösung 11.6 ccm = 0.0133 mg Diazostickstoff bei 18° und 756 mm Druck. Die Diazostickstoffbestimmung wurde nach den in einer früheren Mittheilung [2]) enthaltenen Angaben ausgeführt.

$$\text{Ber. für } \frac{SCN}{N : N} = 2.08. \qquad \text{Gef. } 1.91.$$

Zur Darstellung des *p*-Chlordiazoniumrhodanids geht man, um die Umlagerung durch Säure zu vermeiden, von reinem neutralen *p*-Chlordiazoniumchlorid aus.

Gegenüber den früheren erfolglosen Versuchen, dasselbe frei von Salzsäure zu erhalten [3]), ist seine Darstellung jetzt geglückt: Es werden 7.4 g trocknes salzsaures *p*-Chloranilin mit wenig absolutem Alkohol überschichtet, darauf zwei Blasen trockne Salzsäure eingeleitet; alsdann 10 g Amylnitrit allmählich unter Schütteln hinzugefügt, und bei zu starkem Erwärmen durch Eiswasser gekühlt, wobei auch das vorher

---

[1]) Es scheint noch nicht bekannt zu sein, dass Rhodanwasserstoffsäure sich leicht in Aether löst. Der Rückstand des Aetherextracts einer mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Rhodanlösung giebt ebenfalls starke Reaction mit Eisenchlorid.

[2]) Die Ermittelung dieses Verhältnisses kann keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da bei der Bestimmung des Diazostickstoffs noch ein anderes sehr schwer durch Alkali absorbirbares Gas auftrat, anscheinend Kohlenoxysulfid (und vielleicht Schwefelwasserstoff). Um dieses durch Kalilauge zu absorbiren, musste mindestens $1^1/_2$ Stunden fortwährend Kalilauge von dem oberen Reservoir des Schiff'schen Apparates in das graduirte Rohr desselben eingeleitet werden, bis endlich das Volumen constant blieb.

[3]) Diese Berichte 28, 1741.

noch ungelöste salzsaure Chloranilin in Lösung geht. Alsdann wird das Chlordiazoniumchlorid durch einen grossen Ueberschuss von Aether gefällt, und zwar als ein erst nach längerem Rühren erstarrendes Oel. Dieses Salz musste noch 3 Mal in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Aether gefällt und gewaschen werden, bis es vollkommen neutral reagirte, und damit gleichzeitig rein war.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.29.
Gef. » » 19.99.

Dieses sehr hygroskopische Salz begann stets bei 60° zusammen zu sintern und bei 70° unter Blasenbildung sich zu zersetzen.

Es ist darauf aufmerksam zu machen, dass die Anwesenheit einer grösseren Menge Salzsäure in der alkoholischen Lösung des salzsauren Chloranilins stets ein sauer reagirendes Salz ergab, welches auch zufolge der Analyse immer einige Procente mehr Chlor enthielt, als die Analyse verlangt. Vielleicht ist dieser Ueberschuss von Salzsäure nicht mechanisch adhärirend, sondern chemisch gebunden, wofür auch verschiedene Anzeichen sprechen, was zu ermitteln aber einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleibt. Andererseits ergab reines salzsaures Chloranilin, direct mit Amylnitrit, ohne Einleiten von Salzsäuregas behandelt, ein vielleicht wegen unvollständiger Diazotirung sauer reagirendes Salz, das erst nach öfters wiederholtem Umlösen gemäss der obigen Vorschrift neutral wurde.

p-Chlordiazoniumrhodanid, $Cl.C_6H_4\overset{}{\underset{NCS}{>}}N:N.$

Es wird genau wie gewöhnliches Diazoniumrhodanid gewonnen. Das durch Vermischen der beiden alkoholischen Lösungen ausgeschiedene Kaliumchlorid wird abfiltrirt, und aus dem Filtrat durch absoluten Aether das Rhodanid als dunkelgelbe Masse ausgefällt. Dasselbe lässt sich absaugen, ohne sich zu zersetzen, und wird nur, um es vor Feuchtigkeit zu schützen, zweckmässig, durch einen cylindrischen Trichter filtrirt, den man durch ein Chlorcalciumrohr vor der directen Berührung mit Luft möglichst abschliesst.

Dieses Rhodanid lässt sich auch bei etwa 0° auf Thon abpressen, kräftig reiben und annähernd trocken machen, ohne dass es explodirt. Wohl aber verpuffte es zweimal beim Versuch, es im Exsiccator völlig zu trocknen.

Dadurch erklärt es sich auch, dass das bei etwa 0° dargestellte, abgepresste Salz, in eiskalter Lösung mit Silbernitrat gefällt, bei der Wägung des Niederschlags einen etwas zu niedrigen Rhodangehalt ergab.

Analyse: Ber. Procente: SCN 29.37.
Gef. » » 28.25.

p-Chlordiazoniumrhodanid löst sich nicht nur in Eisessig und absolutem Alkohol sehr schwer, sondern auch erst in grösseren

Mengen gewöhnlichen Alkohols auf. Auch von Wasser wird es nicht so leicht aufgenommen, als die gewöhnlichen Diazohaloïde. Es reagirt neutral und kuppelt mit alkalischem β-Naphtol sehr stark und sofort.

Im festen Zustand zersetzt es sich anscheinend sehr rasch. Eine Probe, welche im Exsiccator nicht explodirt war, löste sich nach einigen Stunden in Wasser nicht mehr klar und ergab bei der Analyse einen Fehlbetrag von etwa 10 pCt. Rhodan.

p-Rhodandiazoniumchlorid, $NCS.C_6H_4.N_2.Cl$.

Die Umlagerung des Chlordiazoniumrhodanids in Rhodandiazoniumchlorid vollzieht sich am glattesten, wenn man frisch bereitetes Rhodanid in gewöhnlichem Alkohol, der mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt ist, löst. Fügt man alsdann zu der vollständig klaren Lösung genügende Mengen Aether, so fällt sofort das Umlagerungsproduct und zwar fast quantitativ aus. Die Rhodanreaction ist vollständig verschwunden.

p-Rhodandiazoniumchlorid bildet schwach gelblich gefärbte Blättchen; es ist wenig hygroskopisch und an der Luft ohne merkliche Zersetzung haltbar. Seine Lösung ist wie die aller auch farbiger Diazoniumsalze mit farblosen Ionen, völlig farblos und reagirt neutral.

Das neue Salz beginnt bei 104° etwas zusammenzusintern und explodirt bei 110—114°. Der Explosionspunkt bleibt auch nach nochmaligem Umlösen im Alkohol und Fällen mit Aether constant. Zum Unterschiede vom isomeren, viel intensiver gelb gefärbten Chlordiazoniumrhodanid löst sich das Rhodandiazoniumchlorid sehr leicht in Wasser und Eisessig, ziemlich in gewöhnlichem Alkohol und schwer, obgleich nicht ganz unerheblich in absolutem Alkohol.

Beim Aufbewahren zersetzt sich das feste Salz ebenfalls im Unterschied zum isomeren, sehr unbeständigen Chlordiazoniumrhodanid sehr langsam, riecht dabei aber doch nach Chlorrhodanbenzol; auch giebt ein mehrere Tage aufbewahrtes Salz beim Lösen in Wasser eine gelbe Trübung.

Analyse: Ber. Procente: Cl 17.98, S 16.20.
Gef. » » 17.92, » 16.27.

p-Chlorrhodanbenzol, (1)Cl.C_6H_4.SCN(4).

Aehnlich wie Thurnauer[1]) aus Diazoniumsalzen durch eine Lösung von Kaliumkupferrhodanid aromatische Rhodanide erhielt, entsteht aus Rhodandiazoniumchlorid und Kupferchlorür *p*-Chlorrhodanbenzol.

Durch Zufügen von salzsaurer Kupferchlorürlösung zu der Lösung des Salzes entsteht unter Schäumen eine dunkelbraune Masse, welche nach dem Filtriren mit Wasserdampf behandelt wird. Alsdann geht

[1]) Diese Berichte 23, 770.

das *p*-Chlorrhodanbenzol in Gestalt weisser Nadeln über. Dieselben sind, wenn man, was unbedingt erforderlich, von reinem Salz ausgegangen ist, fast rein, lassen sich aus Alkohol umkrystallisiren und schmelzen constant bei 35—36°, bleiben geschmolzen meist ziemlich lang flüssig und erstarren meist erst wieder durch Berührung mit einem Platindraht.

1.6 g reines Ausgangsproduct ergaben eine Ausbeute von 0.5 g Chlorrhodanbenzol.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.91, S 18.88.
Gef. » » 20.32, » 19.43.

Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Wie schon Thurnauer für seine öligen Rhodanide bemerkt, besitzt auch dies erste im festen Zustande erhaltene Rhodanid der Benzolreihe einen zwar viel schwächeren, aber doch die Augen sehr angreifenden Geruch. Ebenso bewirkt es auf der Gesichtshaut ein heftiges Brennen.

Die Versuche über die Diazoniumrhodanide werden fortgesetzt und sollen darthun, ob und in welcher Weise die aufgefundene merkwürdige Atomwanderung durch die Zahl, Natur und Stellung der im Benzol vorhandenen Gruppen beeinflusst wird. Wir haben die vorliegende Arbeit nur mit Rücksicht auf die gelegentlich von Hrn. Bamberger[1]) gemachte Bemerkung schon jetzt veröffentlicht, dass Tribromdiazobenzolsalze durch Rhodankalium gefällt werden. Auch über das Tribromrhodanid und seine Umlagerung wird demnächst weiter berichtet werden.

Nachschrift von A. Hantzsch und D. Gerilowski. Das soeben erschienene Heft der Berichte enthält verschiedene anscheinend vernichtende Angriffe des Hrn. Bamberger gegen unsere Versuche und Beweisführungen. Das einzige, von uns selbst gleichzeitig (diese Berichte 19, 752) berichtigte Versehen ausnehmend, werden wir umgehend einwurfsfrei nachweisen, dass sich nicht Hr. Hantzsch, sondern Hr. Bamberger »so grob getäuscht hat« und zwar in Folge falscher sogen. Controlrechnungen und falsch angestellter Versuche.

[1]) Diese Berichte **29**, 456. Anlässlich dieser und ähnlicher Fällungen sagt Hr. Bamberger: »diese Erscheinungen erinnern gewiss nicht an Kaliumsalze«. Selbstverständlich habe ich meine bewiesenen Behauptungen, dass das Diazonium ein zusammengesetztes Alkalimetall ist, niemals so verstanden wissen wollen, als ob die Diazoniumsalze, geschweige denn die Halogensubstituirten, in all ihren Eigenschaften den Kaliumsalzen gleichen müssten. Dies zu erwarten, wäre geradezu widersinnig.

168. Ad. Lucas: Vicinales Trimethylbenzol als Begleiter des synthetischen Mesitylens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. März.)

In einer kürzlich gemeinsam mit Prof. Hantzsch publicirten Arbeit [1]) über die Oximderivate des symmetrischen Trimethylbenzaldehydes haben wir unser Ausgangsmaterial, den sog. Mesitylaldehyd, nach Feith[2]) aus Mesitylen durch Ueberführung in Mesitylmethylketon $C_6H_2(CH_3)_3CO.CH_3$, Oxydation zu Mesitylglyoxylsäure $C_6H_2(CH_3)_3CO.COOH$ und trockene Destillation dieser letzteren gewonnen, welche hierbei theilweise in Kohlensäure und Trimethylbenzaldehyd $C_6H_2(CH_3)_3COH$, theilweise in Kohlenoxyd und Trimethylbenzoësäure $C_6H_2(CH_3)_3COOH$ zerfällt. Bereits damals ist die Beobachtung gemacht, jedoch noch nicht veröffentlicht worden, dass die so erhaltene Trimethylbenzoësäure nicht ausschliesslich aus der zu erwartenden symmetrischen Säure bestand, sondern dass sie von einer geringen Menge einer isomeren Säure und zwar höchst wahrscheinlich von der sogenannten Prehnitylsäure begleitet wurde. Ebenso liess sich aus verschiedenen Anzeichen entnehmen, dass auch der erhaltene Aldehyd nicht völlig einheitlich sein konnte.

Diese Beobachtungen mussten namentlich dann von Interesse werden, wenn diese Begleiter auch aus synthetischem reinsten Mesitylen erhalten werden konnten, da alsdann bewiesen wäre, dass bei der Condensation des Acetons nicht nur symmetrisches Trimethylbenzol entsteht.

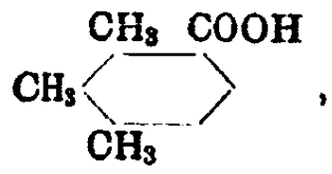
Das früher benutzte Ausgangsmaterial, als Mesitylenpuriss. von der chemischen Fabrik H. König in Leipzig bezogen, war zwar laut einer dahin ergangenen Anfrage allerdings synthetisch aus Aceton dargestellt und zeichnete sich auch durch eine relativ grosse Reinheit (Sdp. 162—170°) aus. Trotzdem habe ich aus dem oben angegebenen Grunde nach der bekannten Fittig'schen Methode auch das reinste, mittels der Bisulfitverbindung gereinigte Aceton mit Schwefelsäure condensirt.

Auch das so gewonnene Mesitylen zeigte, wie dies schon verschiedene Autoren, namentlich Jacobsen, hervorgehoben haben, einen sehr unconstanten Siedepunkt. Die von mir aus 500 g Aceton nach wiederholter Destillation über Natrium erhaltenen 45 g des zwischen 160—170° siedenden Oeles liessen sich durch fractionirte Destillation nur unter grossen Verlusten weiter reinigen und wurden daher direct verarbeitet, d. h. mit Acetylchlorid in Keton übergeführt und alsdann zu Glyoxylsäure oxydirt. Bei der trockenen Destillation liefert die-

[1]) Diese Berichte 28, 745. [2]) Diese Berichte 25, 3544.

selbe nicht quantitativ Trimethylbenzaldehyd und Trimethylbenzoësäure, sondern geht auch in nicht unbeträchtlichen Mengen unzersetzt über. Es handelte sich also um die Trennung von Mesitylglyoxylsäure, symmetrischer Trimethylbenzoësäure und die Isolirung der neuen Säure der vermutheten Prehnitylsäure. Aus diesem Gemisch lässt sich die Mesitylglyoxylsäure durch wiederholtes Ausschütteln mit ca. 30° warmem Wasser als relativ leicht löslich entfernen. Claus giebt zwar an [1]), dass durch diese Behandlung die Trimethylbenzoësäure in Lösung gehe, was jedoch wohl auf eine Verwechslung beim Niederschreiben zurückzuführen ist, da sich die Sache gerade umgekehrt verhält.

Die schwer lösliche, ursprünglich nur als Mesitylencarbonsäure angesprochene Säure besass nun, was uns zuerst auf die Vermuthung der Anwesenheit einer isomeren Säure führte, einen unscharfen Schmelzpunkt, der sich selbst durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht auf den der Mesitylencarbonsäure (nach Claus 155°) bringen liess. Auch hier gelang die Trennung gemäss der V. Meyer'schen Regel durch Esterificirung. Als das Säuregemisch in methylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoffgas behandelt wurde, blieb sofort reine Mesitylencarbonsäure vom Schmp. 155° zurück, die sich als diorthosubstituirte Säure nicht esterificirte. Die esterificirten, ölig bleibenden Partieen wurden nun mit alkoholischem Kali verseift und aus den entstandenen Kalisalzen die Säuren regenerirt. Die direct erhaltene Fällung schmolz noch unscharf, ergab aber beim Umkrystallisiren aus Alkohol lange glasglänzende Prismen. Dieselben sind identisch mit der von Jacobsen [2]) beschriebenen Prehnitylsäure



die er aus dem vicinalen Tetramethylbenzol gewonnen hat und welche nach ihm bei 167.5°, nach meinen Beobachtungen bei 168° schmilzt. Zudem ist der Habitus der Krystalle derselbe; desgleichen auch das Aussehen des Barytsalzes, welches als feinstrahliger Krystallbrei aus der mit Barytcarbonat neutralisirten Säurelösung nach dem Eindampfen anschiesst.

Analyse der Säure: Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$.

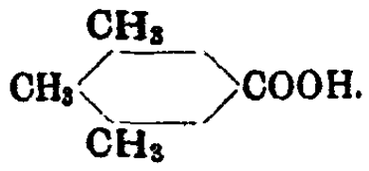
Procente: C 73.17, H 7.31.

Gef. » » 73.11, » 7.41.

Die alkoholische Mutterlauge der Säure, welcher noch färbende Verunreinigungen anhafteten, ergab direct keine gut ausgebildeten Krystalle mehr; wohl aber durch Aufnehmen in Ligroïn, wobei die

[1]) Journ. prakt. Chem. 41, 504. [2]) Diese Berichte 19, 1214.

färbenden Verunreinigungen zurückblieben. Die erste Krystallisation bestand alsdann wieder aus Prehnitylsäure. Da die weiteren Krystallisationen kein einheitliches Gepräge mehr zeigten, wurde der Verdampfungsrückstand in das Barytsalz verwandelt und die Salzlösung durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Hierbei schossen prächtige lange Nadeln an, welche in der Mutterlauge schwammen. Die aus diesen Nadeln ausgeschiedene Säure schmolz unter Bräunung bei 210–215°. Leider war jedoch die vorhandene Menge so gering, dass eine nochmalige Umkrystallisation nicht möglich war. Die Krystallform des Barytsalzes wie der Schmelzpunkt zeigten indess doch unzweideutig an, dass hier die zweite isomere Säure vorlag, welche aus dem vicinalen Trimethylbenzol, dem Hemimellithol, entstanden sein konnte, nämlich die von Jacobsen [1]) beschriebene α-Isodurylsäure vom Schmp. 215°



Die Mutterlauge des Barytsalzes ergab noch eine gleichmässige feinstrahlige Krystallisation; die daraus ausgeschiedene Säure erwies sich durch ihren scharfen Schmelzpunkt von 168° wieder als Prehnitylsäure.

Die esterificirten Säuren bestanden also zum weitaus grössten Theile aus Prehnitylsäure, zum kleinsten Theile aus Isodurylsäure. Beide müssen aus dem vicinalen Trimethylbenzol hervorgegangen sein.

Im synthetischen Mesitylen ist also sicher Hemimellithol enthalten.

Anderseits ist aber ebenso hervorzuheben, dass bei obigen Versuchen trotz eifrigen Suchens ausser den 3 genannten Trimethylbenzoësäuren keine anderen isomeren Säuren, welche sich vom Pseudocumol abgeleitet haben würden, gefunden werden konnten.

Pseudocumol ist also im synthetischen Mesitylen nicht enthalten.

Aehnliche Resultate ergab die nunmehrige Untersuchung des aus der Mesitylglyoxylsäure durch trockene Destillation neben den erwähnten Trimethylbenzoësäuren entstandenen Aldehydes

$$C_6H_2(CH_3)_3COH.$$

Es ist zunächst nicht möglich, denselben von constantem Siedepunkte zu erhalten. Auch Feith [2]), welcher den auf diese Weise erhaltenen Aldehyd schon vorher beschrieben hat, giebt einen Sdp. von 235—240° an. Auch er erhielt aus der bei der Aldehyddarstellung gewonnenen

[1]) Diese Berichte 15, 1855. [2]) Diese Berichte 24, 3544.

Säure einen Methylester, dessen Analysenzahlen auf einen Trimethylbenzoësäuremethylester hinwiesen. Seine frühere Vermuthung, dass derselbe der symmetrischen Säure zugehöre, ist bereits von ihm in einer späteren Notiz[1]) berichtigt worden.

Bei der Behandlung des einmal destillirten Aldehyds mit Hydroxylamin entsteht zwar ganz überwiegend Mesitylantialdoxim vom Schmp. 124—125°, daneben jedoch auch ein anfangs nicht erstarrendes Oel. Aus demselben wurde Anfangs weder durch nochmalige Oximirung noch durch Behandeln mit Chlorwasserstoffgas in Aetherlösung eine feste Substanz erhalten. Als jedoch das durch Chlorwasserstoffgas ölig niedergefallene Chlorhydrat mit Sodalösung versetzt wurde, begann das durch Aether gesammelte Product im Exsiccator langsam Krystalle abzuscheiden, welche nach dem Abpressen und Krystallisiren aus Ligroïn glänzende Prismen vom scharfen Schmp. 115° bildeten. Da die Vermuthung nahe lag, dass bei dem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn eine Umlagerung in das stereoisomere Oxim stattgefunden habe, so wurde dieses Oxim noch einmal in absol. Aether gelöst und trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Jetzt schied sich alsbald ein krystallinisches Chlorhydrat ab, das nach dem Zerlegen mit Sodalösung einen Schmp. von 168° zeigte. Die anfänglich ölige Beschaffenheit beider Oxime war somit nur eine Folge anhängender öliger Verunreinigungen gewesen.

Das bei 168° schmelzende Synoxim zeigte gleich dem Mesitylsynaldoxim die charakteristische Erscheinung, dass seine Lösung in Natronlauge schon beim Kochen unter Trübung ein Säurenitril abspaltete, welches sich dem in der früheren Arbeit näher beschriebenen Nitril ganz ähnlich verhielt. Es war in Wasser unlöslich, aber mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines höchst angreifenden, charakteristischen Geruches flüchtig.

Leider war es nicht mehr möglich, durch Ueberführung des Oximes bezw. des Nitriles in die zugehörige Säure bezw. in bekannte Derivate derselben sicher zu entscheiden ob dieses Aldoxim der Prehnitylsäure oder der α-Isodurylsäure angehört, da die zur Verfügung stehende geringe Menge durch einen Unfall beim Versuche verloren ging. Da jedoch nach obigem in dem Gemische der Hemimellitholcarbonsäuren die Prehnitylsäure, also auch in dem Gemische der ursprünglichen Ketonsäuren die Prehnitylglyoxylsäure weitaus überwiegt, wird es zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass auch das durch Abspaltung von Kohlensäure aus der rohen Ketonsäure hervorgegangene Aldehydgemisch, abgesehen von dem weitaus vorherrschenden Mesitylaldehyd, in nächst grösserer Menge Prehnitylaldehyd enthalten haben wird. Das Aldoxim vom Schmp. 115° ist

[1]) Diese Berichte 25, 503.

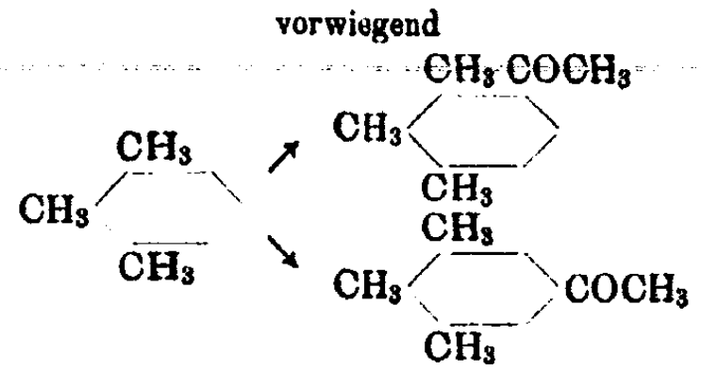
demnach höchst wahrscheinlich Prehnitylantialdoxim, das Stereoisomere vom Schmp. 168° Prehnitylsynaldoxim.

Die Mengenverhältnisse der neben den Mesitylenderivaten gebildeten Hemimellitholderivate können nur annähernd auf etwa 10 pCt. geschätzt werden.

Danach dürften auch in dem synthetisch erhaltenen Mesitylen vom Sdp. 160—170° rund etwa 10 pCt. Hemimellithol enthalten sein. Da ferner die Prehnitylsäurederivate gegenüber den α-Isodurylsäurederivaten überwiegen, tritt bei der Behandlung mit Acetylchlorid die neue Seitenkette vorwiegend in die Nachbarstellung und nur untergeordnet in die Gegenstellung ein.

Es entsteht also aus

vorwiegend



untergeordnet

Als wichtigstes Ergebniss steht also fest:

»Auch durch Condensation reinsten Acetones entsteht nicht nur symmetrisches Trimethylbenzol, Mesitylen, sondern auch in einigen Procenten vicinales Trimethylbenzol, Hemimellithol, während Pseudocumol nicht nachgewiesen werden konnte.

Weiter untersuchte ich auch die Nachläufe des synthetisch gewonnenen Mesitylens auf etwaigen Gehalt an höheren Homologen des Benzols. Das hierzu nöthige Ausgangsmaterial habe ich durch die Freundlichkeit der chemischen Fabrik H. König in Leipzig-Plagwitz erhalten, wofür derselben auch an dieser Stelle bestens gedankt werde. Allein durch Fractioniren konnte kein nur annähernd constant übergehender Antheil isolirt werden. Die grösste Menge destillirte etwa beim Siedepunkte des Phorones, bezw. der Tetramethylbenzole und bei noch höheren Temperaturen.

Dass aber in diesen Fractionen überhaupt keine Benzolderivate enthalten waren, liess sich dadurch nachweisen, dass sie schon in der Kälte beim Schütteln mit saurer Permanganatlösung völlig und rasch oxydirt wurden, während zufolge besonders angestellter Versuche die Homologen des Benzols unter gleichen Bedingungen intact blieben und erst nach stundenlangem Stehen von dem Permanganat oberflächlich beeinflusst wurden. Auch liess sich in den Oxydationsproducten keine aromatische Säure nachweisen.

Endlich wurde auch noch versucht, ob Allylen sich direct zu Trimethylbenzol bezw. zu einem Gemische von Trimethylbenzolen condensirt. Das Gas wurde aus Propylendibromid und alkoholischem Kali erhalten, in Gasometern aufgefangen und durch ein mit Bimssteinstückchen gefülltes erhitztes Rohr geleitet. Hierbei wurden trotz Wechselns der Temperatur nur kohlige Producte erhalten. Hierzu sei jedoch bemerkt, dass auch Acetylengas, aus Calciumcarbid dargestellt, verhältnissmässig sehr wenig Benzol, wohl aber viel höher condensirte, bezw. kohlige Umwandlungsproducte lieferte.

Die Thatsache, dass Phoron nach den älteren Arbeiten von Gerhardt, Liés Bodart, Fittig u. a. die soeben von Kerp[1]) bestätigt worden sind, bei der Condensation neben wenig Mesitylen vorwiegend Pseudocumol liefert, kann solange nicht in Beziehung zu der hier behandelten Condensation des Acetons gebracht werden, als die Constitution des Phorons noch nicht sicher bestimmt worden ist.

---

169. A. Hantzsch: Zur Synthese und Constitution des Benzols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. März.)

Der in der vorangehenden Arbeit des Hrn. A. Lucas enthaltene Nachweis, dass durch Condensation des Acetons von den drei Trimethylbenzolen nicht nur das symmetrische, sondern auch das benachbarte, dagegen nicht das asymmetrische Isomere entsteht, ist mit Rücksicht auf die Deutung der ältesten und einfachsten Benzolsynthesen nicht ohne Interesse.

Die Condensation des Acetons als solchen lässt sich bekanntlich nur auf eine einzige Art formuliren, wobei als einziges Product symmetrisches Trimethylbenzol hervorgeht.

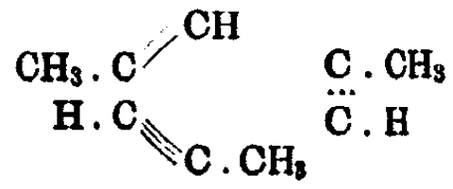
Die Bildung einer anderen Trimethylbenzols lässt sich überhaupt nicht vom Aceton ausgehend formuliren. Hierdurch wird also zunächst die vielfach verbreitete Fittig'sche Annahme[2]) bestätigt, dass sich nicht das Aceton als solches condensirt, sondern dass wohl das aus ihm durch Wasseraustritt hervorgegangene Allylen sich spontan polymerisirt — um so mehr, als unter dieser Voraussetzung die Bildung der zwei Trimethylbenzole unter einer ganz bestimmten Annahme erklärt und formulirt werden kann.

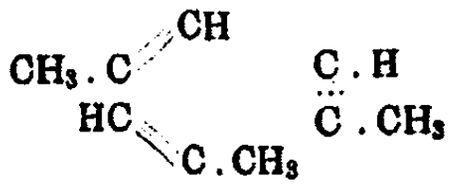
---

[1]) Am. Chem. 290, 123. [2]) Diese Berichte 8, 18.

Für die Polymerisation der acetylenartigen Körper (also auch des Allylens) ist nämlich ausser der bisher allgemein üblichen Auffassung des Vorgangs, noch eine zweite, anscheinend aber noch niemals berücksichtigte Möglichkeit vorhanden.

Nach der allbekannten Formulirung soll der Benzolring durch peripherische Aneinanderlagerung der drei Acetylenmolekeln und in der Weise geschlossen werden, dass jedes Kohlenstoffatom nur mit einem einzigen anderen sich neu verbindet. Hiernach könnte allerdings aus Allylen nicht nur symmetrisches, sondern auch noch ein zweites Trimethylbenzol entstehen — aber gerade nicht das wirklich beobachtete vicinale, sondern das nicht beobachtete, asymmetrische Isomere. Dies wird aus den folgenden Andeutungen ersichtlich, wobei (1) die asymmetrische, (2) die weniger symmetrische Aneinanderlagerung bedeutet, welch' letztere zum Pseudocumol führen würde:

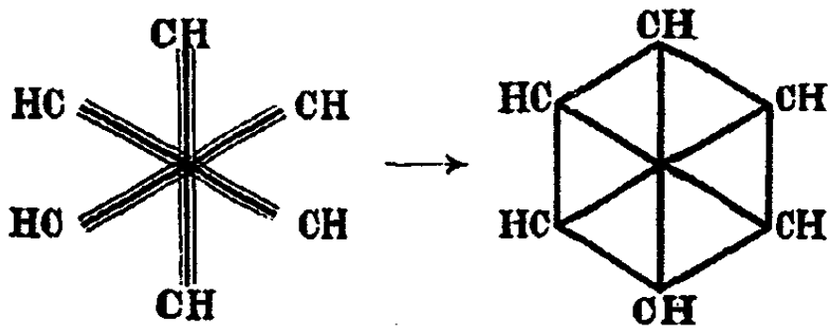
(1) 

(2) 

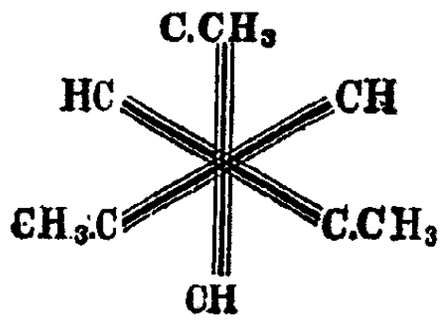
Es ist aber noch eine von der bisherigen principiell verschiedene Art der Polymerisation denkbar:

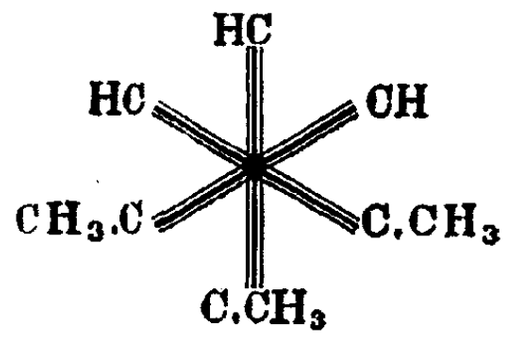
Der Benzolring könnte ebenso gut durch centrale Ineinanderlagerung der drei Acetylenmolekeln und in der Weise geschlossen werden, dass jedes Kohlenstoffatom mit zwei anderen sich verbindet.

Für diesen zweiten Fall würde sich die Bildung von Benzol aus Acetylen folgendermaassen darstellen:

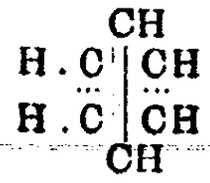


Ein monosubstituirtes Acetylen, z. B. Allylen, könnte sich nun nach dieser Auffassung in zweierlei Weise condensiren: die 3 Moleküle können sich erstens vollkommen symmetrisch ineinander lagern; das Polymerisationsproduct ist symmetrisches Trimethylbenzol (Formel 1); sie können sich aber noch in einer weniger symmetrischen, also wohl auch weniger begünstigsten Lagerung polymerisiren, und müssen unter diesen Umständen vicinales Trimethylbenzol liefern — was auch ohne weitere Ausführung aus der Darstellung (2) ersichtlich ist.

1) 

2) 

Ein dritter und letzter Fall wäre allerdings auch noch zu discutiren: nämlich eine gemischt centrale und peripherische Condensation, welche für das Acetylen sich folgendermaassen andeuten lässt:



Dieser dritte Fall würde aber, was nicht weiter ausgeführt werde, beim Allylen die Bildung aller drei Trimethylbenzole ergeben; er kommt also, als den Thatsachen widersprechend, nicht in Betracht. Wohl aber entspricht denselben der zweite Fall und nur dieser. Denn nur durch ihn erklärt sich die gleichzeitige Bildung von Mesitylen und von Hemimellithol; ja auch der Umstand, dass das letztere, weil einer weniger begünstigten Aneinanderlagerung entsprungen, deshalb quantitativ zurücktritt.

Ich glaube also, dass die Polymerisation der Acetylenderivate zu Benzolderivaten durch centrale Ineinanderlagerung und peripherische Ringschliessung erfolgt.

Dass man damit nur auf die centrische, oder richtiger, auf die Diagonalformel des Benzols geführt wird, ergiebt sich daraus von selbst. Ebenso könnte man unter der noch ziemlich allgemein herrschenden Annahme besonderer Valenzeinheiten als gerichteter Einzelkräfte aus dieser Synthese wohl einen den bisherigen mindestens gleichwerthigen Beweis für diese Formel ableiten, da man durch die Kekulé'sche Formel zu der wohl kaum statthaften Annahme gedrängt würde, dass z. B. bei der Entstehung des vicinalen Trimethylbenzols die Kohlenstoffkette des ursprünglichen Acetons (oder Allylens) völlig zerreissen müsste. Für die Gegner der obigen Auffassung der Valenz (zu welchen ich selbst gehöre) nimmt das Problem der Constitution des Benzols überhaupt eine andere Gestalt an; aber auch in diesem Falle wird die besonders durch A. v. Baeyer aus den Hydrirungsproducten des Benzols sich ergebende intensive Beziehung zwischen den zwei Parakohlenstoffatomen umgekehrt, d. i. durch Synthese bestätigt.

170. Johannes Thiele und Carl Meyer: Reduction des Methyl- und Aethylnitramins.

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

(Eingegangen am 24. März.)

Thiele und Lachman sprachen vor einiger Zeit die Vermuthung aus [1]), dass bei der Reduction des Methylnitramins zuerst Nitrosomethylamin resp. Diazomethan sich bilde,

$$CH_3 . NH . NO_2 \rightarrow CH_3 . NH . NO \rightarrow CH_2 < \begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix},$$

auf dessen Uebersehen das Misslingen und die falsche Deutung der Reductionsversuche von Franchimont [2]) zurückzuführen sei.

Behandelt man Methylnitramin [3]) in Kalilauge 1 : 1 mit Aluminiumspähnen, so bekommt man in der That eine Lösung, welche beim Ansäuern lebhaft Stickstoff entwickelt, die also wahrscheinlich Diazomethan enthält. Doch geht die Reduction leicht weiter und die Flüssigkeit reducirt Silberlösung sehr stark. Die Bildung des Diazomethans verläuft daher nicht quantitativ. Eine gewogene Menge Methylnitramin, mit Aluminium in geringem Ueberschuss und Kalilauge behandelt, lieferte nach Verbrauch des Metalles beim Ansäuern nur 10.12 pCt. Stickstoff statt 37.84. Die rückständige Flüssigkeit reducirte stark.

Diese Stickstoffentwicklung könnte allerdings auch auf die Bildung von Methylamin und salpetriger Säure zurückgeführt werden, welche Franchimont als Reductionsproducte des Methylnitramins annimmt.

Indessen lassen sich nur sehr geringe Mengen salpetriger Säure nachweisen, nachdem die Flüssigkeit zur Zerstörung von Hydrazin und Methylhydrazin mit etwas Kupfersulfat oxydirt und zur Vertreibung des Methylamins und Zerstörung des Diazomethans wiederholt abgedampft ist.

Eine Isolirung des Diazomethans aus der wässrigen alkalischen Lösung ist wohl nicht möglich, dass indessen thatsächlich dieser Körper vorliegt, lässt sich durch seine methylirende Wirkung [4]) nachweisen.

---

[1]) Ann. d. Chem. 288, 278. [2]) Rec. trav. chim. 13, 314.

[3]) Das zur Darstellung des Nitramins nöthige Dinitrodimethyloxamid lässt sich sehr leicht auch ohne die unbequeme reine Salpetersäure von 100 pCt. erhalten. Man löst 20 g Dimethyloxamid in 50 ccm roher Salpetersäure, wie sie direct aus Salpeter und Schwefelsäure erhalten wird, auf und giebt unter Vermeidung zu starker Erwärmung 100 ccm destillirte Schwefelsäure zu. Die Flüssigkeit erstarrt rasch zu einem dicken Brei des Dinitrokörpers, der auf Eis gegossen wird. Ausbeute 99—100 pCt. der Theorie.

[4]) v. Pechmann, Diese Berichte 28, 1624.

5 g Methylnitramin wurden mit 75 g β-Naphtol in wässerig-äthylalkoholischer Lösung in gelinder Wärme mit Aluminiumamalgam behandelt.

Nach 12 Stunden wurde unter Zusatz von etwas Säure stark verdünnt, ausgeäthert, der Aetherextract mit Natronlauge von Naphtol befreit und der Aetherrückstand unter Zusatz von etwas Alkali mit Dampf behandelt. Es gehen weisse Krystallblättchen über, welche durch den Geruch, Schmelzpunkt (71°) und sonstige Eigenschaften mit β-Naphthylmethyläther identificirt wurden. Die Entstehung desselben ist nicht anders zu erklären, als durch vorhergehende Bildung von Diazomethan. Die Ausbeute ist natürlich nur gering, da das Diazomethan zum Theil weiter reducirt wird, zum Theil zerfällt, oder auch mit dem Alkohol und dem Wasser reagirt.

Sorgt man in ähnlicher Weise wie bei der Reduction des Nitroharnstoffs[1]) dafür, dass das Diazomethan rasch weiter reducirt wird, so kann man das Methylnitramin bis zum Methylhydrazin und Hydrazin reduciren.

20 g Nitramin, in ca. 100 ccm Wasser und 200 ccm rauchender Salzsäure gelöst, werden unter heftigem Rühren (Turbine) in einen Brei von 200 g Zinkstaub mit Wasser eingetragen, eine Kältemischung hält die Temperatur auf 0° oder darunter. Es entweicht viel Gas, wohl hauptsächlich Stickstoff, da es nicht brennt. Das Filtrat vom Zink wird nach Brüning[2]) auf Methylhydrazinsulfat verarbeitet. Dabei lässt sich Methylamin (brennbares alkalisches Gas) nachweisen.

Beim Eindampfen des Methylhydrazinsulfates krystallisirt erst etwas Hydrazinsulfat (Schmp. 256°, Benzaldehydverbindung, Kupferdoppelsalz), welches auch Franchimont schon in Spuren erhielt, aus dem Filtrat wird der Rest des Hydrazins mit Kupfersulfat gefällt[3]), das mit Schwefelwasserstoff entkupferte Filtrat liefert, nach Brüning behandelt, weisse Nadeln von starkem Reductionsvermögen, welche durch Schmelzpunkt (139°) und Analyse als Methylhydrazinsulfat identificirt wurden.

Analyse: Ber. für $CH_3 . N_2H_3 . H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 68.06, N 19.44.

Gef. » » 68.32, » 19.59.

Die Ausbeute ist infolge der Zersetzlichkeit des Diazomethans gering.

Auch aus Aethylnitramin lässt sich, und zwar mit etwas besserer Ausbeute, Aethylhydrazin erhalten. Die wie bei dem

---

[1]) Thiele und Heuser, Ann. d. Chem. 288, 311.

[2]) Ann. d. Chem. 253, 7.

[3]) Curtius und Schrader, Journ. prakt. Chem.

Methylnitramin erhaltene Reductionsflüssigkeit wird, eventuell nach Zusatz von Natriumacetat, mit etwas Benzaldehyd geschüttelt, der nur eine Trübung hervorbringt. Aether nimmt beim Ausschütteln eine Benzaldehydverbindung auf, aus der durch Behandeln mit Salzsäure und Wasserdampf, Entfärben mit Thierkohle und Fällen mit Salzsäuregas weisse Nadeln erhalten wurden, die durch Reductionsvermögen, Eigenschaften und Analyse als Dichlorhydrat des Aethylhydrazins erkannt wurden [1]).

Analyse: Ber. für $C_2H_5.N_2H_3.2HCl$.

		1 HCl	2 HCl	N
Ber.	Procente	22.44.	54.89.	21.05.
Gef.	(Verlust bei 110°)	26.86.		
»	(HCl im Rückstand)	28.04.		
»	HCl zusammen		54.00.	21.50.

Zur Darstellung des Aethylhydrazins eignet sich diese Bildungsweise nicht [2]).

---

[1]) Fischer, Ann. d. Chem. 199, 287.

[2]) In Heft 4 der Berichte S. 474 sowie in dem Rec. trac. chim. 14, 327 macht van Erp darauf aufmerksam, dass in den Angaben von Lachman u. mir (Ann. d. Chem. 288, 269) sich über die Einwirkung von Kali oder conc. Schwefelsäure auf Methyl- und Dimethylnitramin insofern ein Irrthum befindet, als dabei nicht Salpetersäure sondern salpetrige Säure entsteht. An der betr. Stelle kam es uns einzig darauf an, durch eine einfache mit geringen Substanzmengen ausführbare Reaction Nitramine und C-Nitroverbindungen einerseits (durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure), Alkylnitramine und Acylnitramine andererseits (durch ihr Verhalten gegen Alkalien) zu unterscheiden. Ob die Eisenvitriolreaction, welche wir dabei benutzten, durch Abspaltung von salpetriger Säure oder Salpetersäure veranlasst wurde, ist für die Reaction ganz gleichgiltig, und so unterblieb durch ein Versehen bei dem Methyl- und Dimethylnitramin die Probe, ob nicht etwa salpetrige Säure vorhanden sei, eine Probe, die mit Nitramid und den sauren Acylnitraminen die Abwesenheit derselben bis auf secundär gebildete minimale Spuren ergeben hat. Th.

171. Alfred Einhorn und Benjamin S. Bull: Ueber das Ortho-Hexamethylendiamin.

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

(Eingegangen am 26. März.)

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des hexahydrirten *o*-Phenylendiamins diente uns die von Meyenberg und dem Einen [1]) von uns entdeckte Hexahydroanthranilsäure. Der Ester dieser Verbindung geht bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in das Hexahydroanthranilsäureamid über, welches sich aus absolutem Alkohol in weissen Kryställchen vom Schmp. 153.5° abscheidet.

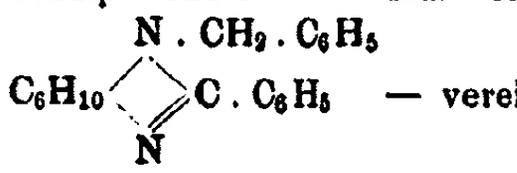
Giebt man zur wässrigen Lösung dieses Amids vorsichtig Oxydationsmittel z. B. Chlorkalk oder lässt man noch zweckmässiger unterbromigsaure Alkalien auf die Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes des Amids einwirken, so scheidet sich aus der alkalischen Flüssigkeit eine um 2 Atome Wasserstoff ärmere Verbindung aus, die ihre Entstehung einer eigenthümlichen neuen Reaction verdankt.

Das Oxydationsproduct, welches basische Eigenschaften besitzt und sich in Säuren auflöst, krystallisirt aus heissem Wasser in federartig gruppirten kleinen Nadeln vom Schmp. 230—232°, es giebt bei der Analyse für die Formel $C_7H_{12}N_2O$ stimmende Werthe und wurde als *monomolekular befunden*. Fehling'sche Lösung reducirt dasselbe in der Wärme und auf Zusatz von Nitrit zur schwefelsauren Lösung entsteht eine gelbe krystallisirende Nitrosoverbindung. Wir haben uns mit dieser Verbindung, deren empirische Zusammensetzung einem Anhydrid der Hexahydrohydrazinbenzoësäure entsprechen würde, für welche aber noch mehrere andere Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen sind, noch nicht eingehend genug beschäftigt, um uns schon jetzt über ihre Structur zu äussern. Gegen Alkalien erweist sich das Oxydationsproduct sehr beständig, wir haben es z. B. mit 25procentiger Natronlauge gekocht, ohne die geringste Veränderung wahrzunehmen. In auffallendem und sehr bemerkenswerthem Gegensatz zu der Resistenz gegen Alkalien steht das interessante Verhalten der Verbindung gegenüber den Halogenwasserstoffsäuren. Schon beim Eindunsten der wässrigen Lösung des Oxydationsproductes mit Salzsäure bemerkt man eine Gasentbindung und das hinterbleibende Salz, welches sich aus einem Gemisch von Sprit und Essigäther in feinen Kryställchen abscheidet, giebt bei der Analyse Werthe, welche zur empirischen Formel $C_6H_{14}N_2 . 2HCl$ passen, und es wirft sich daher die Frage auf, ob das Salz das Dichlorhydrat des hexahydrirten Phenylhydrazins oder des isomeren hexahydrirten *o*-Phenylendiamins darstellt?

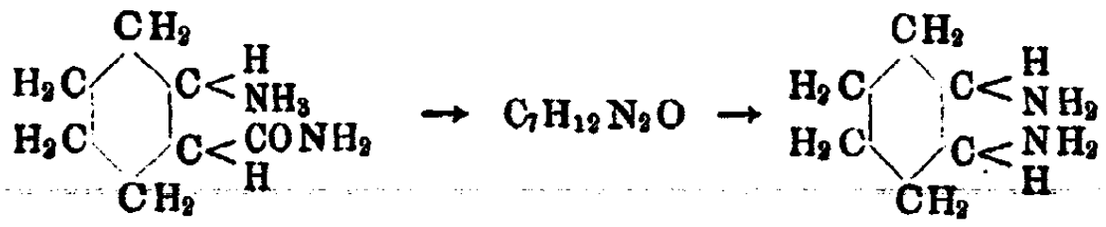
---

[1]) Diese Berichte 27, 2466.

Da die Verbindung Fehling'sche Lösung selbst in der Wärme nicht reducirt und weil die mit kohlensaurem Kali in Form eines Oeles abgeschiedene Base des Salzes sich mit 2 Molekülen Benzaldehyd zu einem in Säure löslichen Condensationsproduct vom Schmp. 132.5° — dem Hexahydro-*o*-phenylenbenzbenzylamidin



— vereint, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass das *o*-Hexamethylendiamin vorliegt.



Es sei noch hervorgehoben, dass sich die Reaction, welche vom Hexahydroanthranilsäureamid zum Hexamethylendiamin führt, von dem eleganten Verfahren A. W. Hofmann's [1]) zur Darstellung der Amine aus den Säureamiden und den interessanten Versuchen von Hoogewerff und van Dorp [2]), welche mit unterbromigsaurem Kali z. B. Phtalimid in Anthranilsäure und Phtalsäurediamid in *o*-Ureïdobenzoësäure übergeführt haben, dadurch unterscheidet, dass sie sich nicht in alkalischer, sondern nur in saurer Lösung zu Ende führen lässt. Es liegen hier wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse vor wie sie S. Blumenfeld [3]) beim Cinchomeronamid beobachtet hat, das sich ebenfalls zu einer um 2 Wasserstoffatome ärmeren Verbindung — dem Cinchomeronazid — oxydiren lässt, welches beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, allerdings erst bei 180—190°, in 2 isomere Amidopyridincarbonsäuren übergeführt wird.

Wir behalten uns vor, zu prüfen, ob auch die amidirten Säureamide anderer Reihen den beschriebenen Metamorphosen zugänglich sind.

---

[1]) Diese Berichte 15, 410. [2]) Rec. trav. chim. X, 4—12.
[3]) Monatsh. f. Chem. 16, 693.

172. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. III. Umsetzung von Chloressigester mit Natrium-malon- und -acetessigestern.

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

(Eingegangen am 16. März.)

Nachdem ich in meinen beiden ersten Abhandlungen[1]) gezeigt habe, dass bei der Alkylirung des Malonsäureesters und Acetessigesters, sowie bei Versuchen, conjugirte Malonester darzustellen, der Einfluss des »räumlichen Faktors« deutlich zu Tage tritt, will ich im Folgenden zwei Reactionsarten näher charakterisiren, welche von der »Structurchemie« allein nicht erklärt werden können. Während die Alkylreste bei den üblichen Umsetzungen der Natriumverbindungen:

$$\begin{matrix}\cdot OC\\ \cdot OC\end{matrix}\!\!>\!CHNa + Cl,(Br,J) \cdot C_2H_{2n+1} = NaCl(Br,J) + \begin{matrix}\cdot OC\\ \cdot OC\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot C_nH_{2n+1}$$

ebenso wie der Allylrest in den Malon- und Acetessigester nur einmal eintreten, hat es sich ergeben, dass sogenannte negativere Complexe wie z. B. Benzyl[2]) — $CH_2 \cdot C_6H_5$, Triphenylmethin[3]) — $C(C_6H_5)_3$, auch bei Verwendung der Mononatriumverbindungen in mehr oder weniger grossem Betrage gleich zweimal eintreten. Man hat dies offenbar darauf zurückzuführen, dass sich in dem Reactionsgemisch folgender Vorgang abspielt:

$$H \cdot \overset{\cdot CO}{\underset{\cdot CO}{C}} \cdot Na + R \cdot \overset{\cdot CO}{\underset{\cdot CO}{C}} \cdot H = H \cdot \overset{\cdot CO}{\underset{\cdot CO.}{C}} \cdot H + R \cdot \overset{\cdot CO.}{\underset{\cdot CO.}{C}} \cdot Na$$

Die letztere Natriumverbindung liefert dann das disubstituirte Product. Dieses Wandern des Natriumatoms wird demnach besonders da zu erwarten sein, wo R mit solchen Atomen ausgestattet ist, die wie z. B. Sauerstoff eine besondere Anziehung auf das Natrium ausüben. Würden nun nur »positiv-negative« Beziehungen in Betracht kommen, so müsste ebenso der Rest der Essigsäure, wie der der Propionsäure sich im Sinne des Schemas:

$$2H \cdot \overset{\cdot CO.}{\underset{\cdot CO.}{C}} \cdot Na + Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = 2NaCl + H \cdot \overset{\cdot CO.}{\underset{\cdot CO.}{C}} \cdot H + C_2H_5OCOCH_2 \cdot \overset{\cdot CO.}{\underset{\cdot CO.}{C}} \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

[1]) Diese Berichte 28, 2616 und 2824.

[2]) C. A. Bischoff und H. Siebert, Ann. d. Chem. 239, 92.

[3]) A. Kölliker und W. Allen, l. c. 227, 111.

zweimal einführen lassen. Dass die Halogensubstitute der Essigsäure so reagiren, zeigen die in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche, dass schon bei dem α-Brompropionsäureester diese Reaction ausbleibt, geht aus den in der IV. Abhandlung mitgetheilten Versuchen hervor. Wir haben hier also einen neuen charakteristischen Fall der »Fernwirkung« einer Methylgruppe:

$$\leftarrow \dot{C}H(CO.O.C_2H_5) \qquad \leftarrow \dot{C}H(CH_3)(CO.O.C_2H_5)$$

A. Methylverbindungen.

Verwendet: 23 g Natrium, 230 g Methylalkohol, 132 g Malonsäuredimethylester und 115 g Chloressigsäuremethylester. Neutral nach einer halben Stunde. Ausbeute (b = 10 mm).

—100°:	30.5 g
100—140°:	24.0 »
140—160°:	83.5 »
160—180°:	46.0 »
Summa	184.0 g.

Es waren offenbar zwei Körper entstanden. Die Fraction 140 bis 160° erstarrte nach einigen Tagen bei Zimmertemperatur zum grössten Theil. 55 g farbloser Krystalle konnten abgesogen werden. Sie stellten, aus warmem Aether umkrystallisirt, farblose dicke sechsseitige Prismen vom Schmp. 34.5° dar. Nach der Analyse lag der

$$(CH_3.O.CO)_2CH.CH_2.CO.O.CH_3$$

Butandisäuremethylsäuretrimethylester vor:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.06, H 5.88.
Gef. » » 46.89, » 5.91.

Die Mutterlauge der Krystalle und die nicht erstarrten Fractionen wurden (b = 10 mm) rectificirt:

—100°:	28.4 g	150—160°:	8.6 g
100—110°:	8.4 »	160—170°:	9.5 »
110—120°:	4.0 »	170—180°:	13.3 »
120—130°:	2.0 »	180—190°:	28.3 »
130—140°:	2.3 »	Rückstand:	2.0 »
140—150°:	8.6 »		
		Summa	114.0 g.

Der Vorlauf (—100°) bestand wesentlich aus Malonsäuredimethylester, die Fractionen 130—170° erstarrten und zwar die von 150 bis 160° ohne Mutterlauge. Danach liegt der Siedepunkt des oben beschriebenen festen dreibasischen Esters, mit dem sich diese Krystalle als identisch erwiesen, in diesem Temperaturintervall. In der höchsten

ölig bleibenden Fraction liess sich ein Sdp. bei 187° constatiren. Die Höhe des Siedepunktes und die Analyse berechtigen zu dem Schluss, dass hier der vierbasische Ester

$$(CH_3 . O . CO . CH_2)_2 C(CO . O . CH_3)_2$$

Pentandisäure-3-dimethylsäuretetramethylester

vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{11} H_{16} O_8$.

Procente: C 47.83, H 5.80.

Gef. » » 47.77, » 5.98.

An krystallinischem dreibasischen Ester waren im Ganzen 65 g gewonnen, was ohne Berücksichtigung der in den Oelen gelöst gebliebenen Antheile einer Ausbeute von 33 pCt. gleichkäme.

B. Aethylverbindungen.

Verwendet: je 23 g Natrium, 230 g Aethylalkohol, 160 g Malonsäurediäthylester, 130 g Chloressigsäurediäthylester.

I. Eine Portion wurde in der Wärme so verarbeitet, dass der zufliessende Chloressigester die Masse stets im Sieden erhielt.

II. Eine zweite Portion wurde unter Wasserkühlung in Reaction gebracht. Der Natriummalonester schied sich fest aus; nachdem aller Chloressigester unter Kühlung tropfenweise eingebracht war, dauerte es nur 10 Minuten, bis die Masse neutral reagirte.

Ausbeuten: Rohöl I. 246 g		II. 230 g	
Rectification b = 17 mm		b = 10 mm	
—150°:	42.6 g	—140°:	50.2 g
150—160°:	22.7 »	140—145°:	95.7 »
160—170°:	114.6 »	145—150°:	20.7 »
170—175°:	6.0 »	150—160°:	6.9 »
175—180°:	4.6 »	160—170°:	8.2 »
180—190°:	10.1 »	170—193°:	41.2 »
190—195°:	20.5 »		222.9 g.
	221.1 g		

Demnach lagen auch hier drei Körper vor. Aus den Vorläufen konnte durch Rectification unter Luftdruck deutlich regenerirter Malonsäurediäthylester: 190—200°: 14 bezw. 17 g nachgewiesen werden (Ueberführung in Acetylentetracarbonsäureester)[1]). Ferner wurde aus dieser Rectification und aus der Vacuumfraction 160—170° das normale Verkettungsproduct:

$$(C_2 H_5 . O . CO)_2 CH . CH_2 . CO . O . C_2 H_5$$

Butandisäure-methylsäuretriäthylester (Aethenyltricarbonsäureester) isolirt. Für diese Substanz ergab sich der Siedepunkt 268°[2]), während

[1]) C. A. Bischoff und H. Siebert, Ann. d. Chem. 239, 95.

[2]) Haller und Barthe, Ann. Chim. Phys. [6] 18, 284; Sdp. 267°.

früher[1]) 278° angegeben wurde. Es beruht dies darauf, dass bei früheren Darstellungen der gleich zu erwähnende hochsiedende dritte einbasische Ester nicht zuerst durch Destillation im Vacuum abgetrennt worden war.

Die Rectification der höchstsiedenden Antheile im Vacuum lieferte ein farbloses Oel (Sdp. 190° bei 15 mm).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}O_8$.

Procente: C 54.21, H 7.23.
Gef. » » 53.90, » 7.19.

Dieses Product ist der sogen. Isallylentetracarbonsäureester[2]):

$$(C_2H_5 . O . CO . CH_2)_2C(CO . O . C_2H_5)_2.$$

Der Ester konnte zu der vierbasischen Säure (Schmp. 150°) verseift werden:

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_6$.

Procente: C 38.18, H 3.63.
Gef.: » » 38.52, » 4.13.

Diese Säure lieferte beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Tricarballylsäure (Schmp. 160°).

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_6$.

Procente: C 40.91, H 4.55.
Gef. » » 40.76, » 4.70.

Durch das Aussehen, die Löslichkeit und durch das von meinem Collegen, Hrn. Prof. Dr. Walden, freundlichst bestimmte elektrische Leitvermögen wurde die Identität dieser Säure mit der Tricarballylsäure ausser Zweifel gesetzt und dadurch die Constitution obigen Esters bewiesen.

C. Acetessigsäureäthylester.

Schon Emery[3]) hat bei der Einwirkung von Bromessigester das Disubstitut:

$$C_2H_5O . CO . CH_2 . \underset{\displaystyle CO . O . C_2H_5}{\overset{\displaystyle CO . CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} . CH_2 . CO . O . C_2H_5$$

(Sdp. 190°, b = 16 mm) neben dem Monoderivat gewonnen. Ich constatire, dass auch bei der Einwirkung von Chloressigsäureäthyl-

---

[1]) C. Full, diese Berichte 12, 752; C. A. Bischoff und A. v. Kuhlberg, diese Berichte 23, 634; ferner Ann. d. Chem. 214, 38.
[2]) C. A. Bischoff, loc. cit. 214, 62.
[3]) Diese Berichte 23, 3755.

ester neben dem von M. Conrad[3]) und G. Miehle[4]) erhaltenen Acetsuccinsäureester,

$$\begin{array}{l} CO.CH_3 \\ H.\dot{C}.CH_2.CO.OC_2H_5, \\ CO.O.C_2H_5 \end{array}$$

das hochsiedende Disubstitut, wenn auch in geringer Menge, entsteht.

Verwendet: 23 g Natrium, 230 g Aethylalkohol, 130 g Acetessigsäureäthylester, 130 g Chloressigsäureäthylester. Neutral nach $1^1/_2$ Stunden.

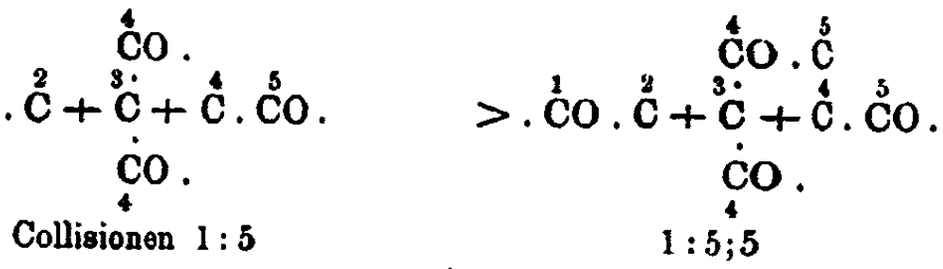
Ausbeute: Rohöl 215 g.

Fractionen: b = 5 mm.

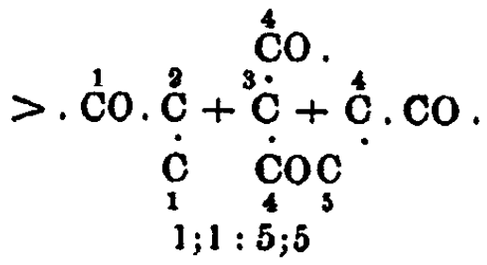
—120°:	20 g
120—140°:	9 »
140—150°:	118 »
150—175°:	15 »

Die Aufarbeitung ergab neben Acetessigester (Vorlauf) den Acetsuccinsäureester, Sdp. 245° (b = 760 mm), und den Emery'schen dreibasischen Ester.

Die Bildung der Disubstitute tritt nach dem Mitgetheilten beim Acetessigester in geringerem Maasse als beim Malonester ein, was mit anderweitigen Erfahrungen übereinstimmt. Ebenso wie bei letzterem Ester bleibt die Bildung der Disubstitute auch beim Acetessigester aus, sobald man statt Essigsäure- den Propionsäurerest einführen will. Dieses Verhältniss wird leicht verständlich, wenn man die »Collisionen« der Verkettungsproducte aufsucht. In Bezug auf die Ausbeuten ordnen sich die Skelette folgendermaassen:



Collisionen 1 : 5 — 1 : 5;5



1;1 : 5;5

Bei Alkylsubstitutionsproducten des Acetessigesters und des Malonesters treten gegenüber der Einführung des Essigsäurerestes analoge Beziehungen auf. Schon beim Methylacetessigester ist nahezu die Grenze der Verkettbarkeit zu dem Gebilde I erreicht.

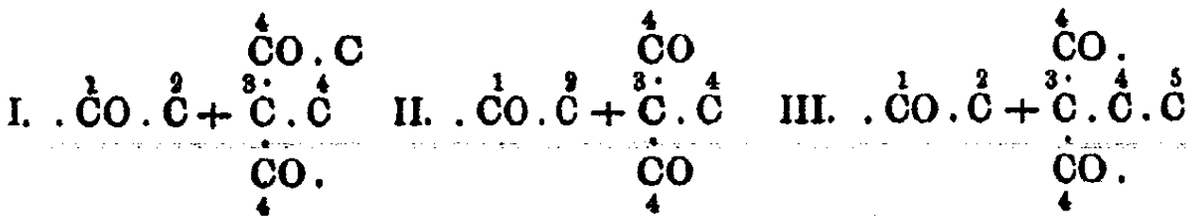
---

[1]) Ann. d. Chem. 188, 220. [2]) loc. cit. 190, 323.

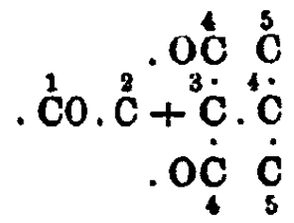
Aus 4.6 g Natrium, die mit 29 g Methylacetessigester und 27 g Chloressigsäureäthylester nach 15 Minuten neutral reagirten, wurden bei der Rectification an hochsiedenden Antheilen gewonnen:

245—250°: 1.1 g
250—255°: 1.1 »
255—260°: 1.5 »
260—265°: 1.1 »
265—270°: 2.2 »

Das aus Methylmalonsäureester zu erwartende Gebilde II wurde dagegen noch in guter Ausbeute erhalten.



Die Ausbeute an Product III (Aethylmalonester und Chloressigester) tritt bedeutend zurück. Die Zahlen für II (aus 23 g Natrium 92 g Ester 265—280°) und für III (aus 23 g Natrium 57.8 g Ester 270—290°) sind schon früher[1]) mitgetheilt worden. Dass III dynamisch begünstigter ist als I, obwohl der Zahlenposition nach die gleiche Besetzung der kritischen Stellen (1—5) vorliegt, muss meiner Ansicht nach darauf zurückgeführt werden, dass das Ausweichen des Kohlenstoffatoms 5 in III durch die Anwesenheit dreier (im Schema weggelassener) .O.C_2H_5-Gruppen erleichtert wird, während in I nur zwei solche durch Sauerstoff angekettete Gruppen vorhanden sind. Die Grenze der Verkettbarkeit des Essigesterrestes ist im Isopropylmalonester erreicht:



Collision 1 : 5; 5

wie am Schlusse der folgenden Abhandlung gezeigt werden wird.

[1]) Diese Berichte 23, 635, 638.

173. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. IV. Umsetzungen der Natrium-(Alkyl)-Malonsäureester mit α-Bromfettsäureestern.

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

(Eingegangen am 16. März.)

Die Umsetzungen der α-Bromfettsäureäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester und dessen Alkylsubstitutionsproducten sind schon vielfach, zuerst von mir und meinen Schülern, späterhin auch von anderen Forschern studirt worden. Die hierauf bezügliche umfangreiche Literatur ist inzwischen in Beilstein's Handbuch, III. Auflage, aufgenommen worden, so dass die Citirung der einzelnen Abhandlungen entbehrlich erscheint. Ich erlaube mir im Folgenden über den quantitativen Verlauf der folgenden Verkettungsreactionen zu berichten [1]):

$$X.\overset{\overset{CO.O.C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{CO.O.C_2H_5}{|}}{C}}.Na + Br.\overset{\overset{Z}{|}}{\underset{\underset{Y}{|}}{C}}.CO.O.C_2H_5 = NaBr + X.\overset{\overset{CO.O.C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{CO.O.C_2H_5}{|}}{C}}.C(Y,Z).CO.O.C_2H_5$$

Von den hier beschriebenen 36 Combinationen sind 23 neu, 13 mussten, um Vergleichsmaterial zu erhalten, unter den unten angegebenen Bedingungen wiederholt werden.

Die Versuche wurden durchgeführt, indem jedesmal 46 g Natrium in absolutem Aethylalkohol gelöst wurden. Von der nach dem Erkalten auf 700 ccm verdünnten absolut alkoholischen Lösung wurden zu jeder Portion 70 ccm, entsprechend 4.6 g Natrium, mit den sub I—VIII [2]) aufgeführten Malonsäurediäthylestern versetzt:

I.		Malonsäurediäthylester,	32 g,	Sdp.	197—199°
II.	Methyl	»	35 »	»	194—200°
III.	Aethyl	»	38 »	»	205—215°
IV.	Propyl	»	40.5 »	»	219—230°
V.	Isopropyl	»	40.5 »	»	210—220°
VI.	Isobutyl	»	43 »	»	222—232°
VII.	Isoamyl	»	46 »	»	240—250°
VIII.	Allyl	»	40 »	»	220—230°

[1]) Vorläufige Mittheilung: Diese Berichte 27, 1492.

[2]) Diese römischen Zahlen stimmen mit denen der Tabelle überein.

Hierauf wurden zugegeben:

A [1]). α-Brompropionsäureester, 37 g
B. α- » butter » 40 »
C. α- » isobutter » 40 »
D. α- » isovalerian » 44 »

Diese gebromten Ester waren von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen worden. Sie konnten direct verwendet werden, da der Bromgehalt den theoretisch berechneten Werthen sehr nahe kam:

Ber. für	A.	B.	C.	D.
Procente:	Br 44.19,	41.07,	41.07,	38.27.
Gef. »	» 44.21,	40.85,	40.16,	38.07.

Bei der Destillation (b = 772 mm) gingen von je 50 g der Ester über:

A.		B.		C.		D.	
—155°	0 g	—175°	4 g	—155°	3 g	—185°	3 g
155—160°	31 »	175—180°	44 »	155—160°	16 »	185—189°	45 »
160—162°	17 »		48 g	160—165°	27 »		48 g
	48 g				46 g		

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, innerhalb welcher Siedegrenzen diese Ester in jenen Fällen, in welchen sie sich nicht an der Verkettung betheiligen, bei der Rectification der Umsetzungsproducte zu erwarten sind.

Die Ingredienziengemische wurden im Wasserbad an Rückflusskühlern bis zum Eintritt neutraler Reaction (Phenolphtaleïn) gekocht und zwar je 8 Portionen: die Combination desselben Bromesters mit den 8 Malonestern — in demselben Bade. Die Zeit, nach welcher neutrale Reaction eintrat, war sehr verschieden, überstieg jedoch bei dem Propion- und Normalbuttersäureester nicht zwei, bei Isobuttersäureester nicht vier Stunden, während Bromisovaleriansäureester im Durchschnitt achtstündiges Kochen verlangte.

Nach dem Abkühlen wurden die einzelnen Portionen mit 50 ccm absolutem Aether versetzt und vom ausgeschiedenen Bromnatrium, welchem organische Natriumsalze beigemengt waren, durch Filtriren getrennt, indem der Niederschlag mit 10 ccm Aether aufs Filter und mit weiteren 10 ccm Aether nachgewaschen wurde. Eine specielle Untersuchung der Niederschläge unterblieb, da dieselben zum Theil klebrig waren und ausserdem ein Theil der Salze in das Filtrat überging. Die Filtrate wurden sodann mit in die Flüssigkeit eingesenktem Thermometer solange am abwärts gerichteten Kühler erhitzt, bis bei einer Temperatur von 100—105° nichts mehr überging. Der erkaltete Rückstand wurde gewogen. Die Mengen sind in der Tabelle als »Rohöl« bezeichnet.

[1]) Diese Buchstaben stimmen mit denen der Tabelle überein.

Diagramm	I				II				III				IV			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
b = mm	752.5	769	750	766	753	767	758	766	765	769	758	766	761	770	750	771
105—255°	9.7	7.7	13.7	12.9	20.9	24.9	27.1	43.8	24.0	25.2	26.7	52.9	27.9	35.8	25.7	53.9
255—260°	1.0	0.9	0.7	0.4	0.5	1.3	1.6	0.3	1.1	0.7	1.6	0.5	2.5	1.8	1.8	0.8
260—265°	4.1	1.0	1.5	0.6	0.6	1.7	1.9	0 4	1.1	1.0	1.8	1.6	2.6	2.4	2.0	0.4
265—270°	13.6	2.9	1.7	2,4	5.4	2.4	2.0	0.5	2.5	1.5	1.5	0.1	2.0	1.6	2.0	0.4
270—275°	13.0	6.7	6.8	1.7	13.8	4.3	2.4	0.7	2.7	2.4	1.9	—	2.5	3.1	3.3	0.4
275—280°	2.8	23.5	16.1	7.3	6.6	11.1	6.5	1.1	7.3	3.6	2.7	0.1	4.8	2.1	2.4	0.4
280—285°	—	3.4	4.3	14.5	2.4	4.0	7.9	3.7	9.7	7.0	4.5	0.8	10.4	3.2	2.7	0.3
285—290°	—	—	—	1.5	—	1.2	1.4	—	1.5	7.3	9.4	2.0	5.3	4.4	4.2	0.5
290—295°	—	—	—	—	—	—	—	—	1.1	—	2.4	—	1.2	2.7	7.0	1.6
295—300°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.5	—
300—305°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
305—310°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Summa	44.2	46.1	44.8	41.3	50.2	50.9	50.8	50.0	51.0	53.7	51.5	58.0	59.2	57.1	57.6	58.7
Rückstand I	2.0	3.2	4.0	1.8	1.0	4.0	5.6	5.0	1.5	2.5	5.2	3.0	1.7	5.0	5.9	3.9
Rückstand II	1.0	1.0	1.3	0.9	1.0	1.3	1.6	0.7	1.1	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.4	0.4
Verlust	3.2	7.5	9.5	22.3	9.4	2.4	8.6	14.8	17.2	12.7	7.3	16.8	8.8	22.3	4.1	15.6
Rohöl	50.4	57.8	59.6	66.3	61.6	58.6	66.6	70.5	60.8	69.9	64.8	78.8	70.7	85.4	69.0	76.6
Theorie	53.0	55.8	55.8	58.6	55.8	58.6	58.6	61.4	58.6	61.4	61.4	64.2	61.4	64.2	64.2	67.0

Die Rohöle wurden sodann an der Luft zweimal rectificirt, wobei das erste Mal die Fractionen innerhalb 10°, das zweite Mal innerhalb 5° aufgefangen wurden. Die Grammmengen der letzteren Fractionen lieferten das Zahlenmaterial für die zum Vergleich der Ausbeuten construirten Diagramme, von denen die charakteristischsten in der folgenden Abhandlung VI mitgetheilt werden sollten. Bei jeder Destillation blieb im Kolben ein Rückstand, der in der Tabelle mit I und II angegeben ist. Was in der Tabelle als »Verlust« angegeben ist, wurde berechnet aus der Differenz zwischen dem erhaltenen »Rohöl« und der Summa der Einzelfractionen plus den Rückständen I und II. Dass diese Verluste in einzelnen Fällen beträchtlich sind, ist nicht auf eine Zersetzung in gasförmige Producte bei der Destillation zurückzuführen, sondern darauf, dass die Rohöle durch das oben erwähnte Verfahren nicht vollständig von den bei der Umsetzung entstandenen Salzen getrennt werden konnten.

V				VI				VII				VIII			
A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
773	776	747	771	777.5	767	762	770	771	771	766	770	779	776	762	771
54.0	54.8	50.1	61.5	25.9	39.6	27.5	58.7	19.1	33.7	18.5	61.1	14.5	23.7	20.0	45.4
0.5	0.5	0.3	0.2	1.9	1.8	2.2	1.1	2.1	2.3	1.9	1.3	2.5	1.6	1.6	1.0
0.4	0.4	0.4	0.1	1.4	1.3	2.6	0.7	2.9	2.7	2.6	1.6	1.9	1.8	1.8	0.8
0.4	0.3	0.2	0.1	2.7	1.9	1.7	0.7	2.9	3.2	2.7	1.1	2.0	2.2	2.0	1.4
0.5	0.4	0.3	0.9	2.5	2.0	1.7	0.4	3.2	2.4	3.9	0.9	2.0	2.9	3.4	0.8
0.7	0.3	0.4	—	2.8	1.6	2.2	0.4	4.1	3.1	3.6	0.6	2.5	3.5	2.9	1.2
0.6	1.9	0.5	—	2.8	1.7	2.0	0.3	4.1	1.9	4.1	0.6	6.5	3.1	3.5	0.8
1.8	—	0.4	—	5.8	2.2	2.4	1.8	4.9	2.7	3.6	0.5	10.0	5.6	5.0	1.1
—	—	2.1	—	8.0	3.4	2.9	—	7.0	3.0	3.6	1.8	6.2	4.9	5.6	2.3
—	—	—	—	2.5	3.1	4.5	—	9.1	3.6	3.9	—	—	3.1	2.5	—
—	—	—	—	—	—	4.5	—	3.3	3.3	4.3	—	—	—	2.1	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.7	—	—	—	—	—
58.9	58.1	54.7	62.8	56.3	58.6	54.2	64.1	62.7	61.9	58.4	69.5	48.1	52.4	50.4	54.8
1.6	1.7	5.0	3.2	2.5	4.2	4.0	3.3	2.2	3.6	3.7	3.4	2.0	3.5	5.0	5.0
1.0	1.1	1.0	1.5	1.2	1.2	1.4	1.3	1.5	1.3	1.8	1.4	1.0	1.0	0.9	0.6
14.3	16.1	8.7	11.9	12.4	12.3	11.7	10.0	10.8	5.7	10.4	9.2	16.8	10.7	12.8	14.2
74.8	77.0	69.4	79.4	72.4	76.3	71.3	79.6	77.2	71.5	74.3	83.5	67.9	67.6	69.1	74.6
61.4	64.2	64.2	67.0	64.2	67.0	67.0	69.8	67.0	69.8	69.8	72.6	61.0	63.8	63.8	66.6

Da nach dem Abdestilliren des Aetheralkohols immer einige Zeit verstrich, ehe die Rohöle rectificirt werden konnten, schieden sich nachträglich noch Salzmengen aus, die zum Theil hygroskopisch waren; von ihnen musste beim Einfüllen der Rohöle in den Destillationskolben decantirt werden, um das Stossen während der Destillation zu vermeiden. Eine Gewichtsbestimmung dieser Salzmengen war nicht ausführbar, aber aus den gemachten Beobachtungen ging hervor, dass die als »Verluste« eingeschriebenen Mengen der Hauptsache nach auf diese Salze zurückzuführen sind. Ein Blick auf die Tabelle bestätigt die Richtigkeit dieser Behauptung: Ueberall wo die Verlustmengen das zulässige Maass übersteigen, beträgt die Menge der Rohöle bedeutend mehr als die theoretisch berechnete. Als »Theorie« ist in der Tabelle das normale Verkettungsproduct plus dem verwendeten kleinen Ueberschuss an Bromester aufgeführt.

Die folgenden Analysenresultate sollen zeigen, wie nahe die Zusammensetzung der Hauptfractionen der höchstsiedenden Antheile den Werthen entspricht, welche für die erwarteten, bisher noch nicht oder nicht auf diesem Wege erzeugten Verkettungsproducte berechnet sind.

III D. 2-Methylhexan-3.4-trimethylsäuretriäthylester, 285—290°:
$C_{16}H_{28}O_6$. C 60.27 statt 60.76; H 8.13 statt 8.86 pCt.

IV A. 2-Methylhexansäure-3-dimethylsäuretriäthylester, 280—285°:
$C_{15}H_{26}O_6$. C 58.20 statt 59.60; H 8.61 statt 8.41 pCt.

IV B. Heptan-3-methylsäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 285—290°:
$C_{16}H_{28}O_6$. C 60.42 statt 60.76; H 8.84 statt 8.86 pCt.

IV D. 2-Methylheptan-3-methylsäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 290—295°:
$C_{17}H_{30}O_6$. C 61.33 statt 62.79; H 9.17 statt 9.30 pCt.

V A. 2.4-Dimethylpentansäure-3-dimethylsäuretriäthylester, 285—290°:
$C_{15}H_{26}O_6$. C 58.11 statt 59.60; H 8.18 statt 8.41 pCt.

V B. 2-Methylhexan-3-dimethylsäure-4 methylsäuretriäthylester, 280—285°:
$C_{16}H_{28}O_6$. C 59.32 statt 60.76; H 8.03 statt 8.86 pCt.

2.5-Dimethylhexansäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 290—295°:
$C_{16}H_{28}O_6$. C 60.17 statt 60.76; H 8.54 statt 8.86 pCt.

V D. Die Analyse der höchsten Fraction (C 59.76 statt 62.79; H 8.79 statt 9.30 pCt.) ergab so grosse Abweichungen, dass hier von einer Bildung des normalen Verkettungsproductes überhaupt nicht gesprochen werden kann.

VI A. 2.5-Dimethylhexansäure-3-dimethylsäuretriäthylester, 290—295°:
$C_{16}H_{28}O_6$. C 60.13 statt 60.76; H 8.73 statt 8.86 pCt.

VI B. 2-Methylheptan-4-dimethylsäure-5-methylsäuretriäthylester, 290—295°:
$C_{17}H_{30}O_6$. C 61.48 statt 61.82; H 8.97 statt 9.09 pCt.

VI C. 2.6-Dimethylheptansäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 300—305°:
$C_{17}H_{30}O_6$. C 61.40 statt 61.82; H 8.31 statt 9.09 pCt.

VI D. 2.6-Dimethylheptan-3-methylsäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 285—290°:
$C_{18}H_{32}O_6$. C 61.19 statt 62.80; H 9.05 statt 9.30 pCt.

VII A. 2.6-Dimethylheptansäure-3-dimethylsäuretriäthylester, 295—300°:
$C_{17}H_{30}O_6$. C 61.63 statt 61.82; H 9.06 statt 9.09 pCt.

VII B. 2-Methyloktan-5-dimethylsäure-6-methylsäuretriäthylester, 300—305°:
$C_{18}H_{32}O_6$. C 63.17 statt 62.80; H 9.49 statt 9.30 pCt.

VII C. 2.7-Dimethyloktansäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 305—310°:

$C_{18}H_{32}O_6$. C 62.71 statt 62.80; H 9.35 statt 9.30 pCt.

VII D. 2.7-Dimethyloktan-3-methylsäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 290—295°:

$C_{19}H_{34}O_6$. C 64.41 statt 63.69; H 9.81 statt 9.56 pCt.

VIII A. 2-Methyl-5-hexensäure-3-dimethylsäuretriäthylester, 285—290°:

$C_{15}H_{24}O_6$. C 58.97 statt 60.00; H 7.97 statt 8.00 pCt.

VIII B. 1-Hepten-4-dimethylsäure-5-methylsäuretriäthylester, 285—290°:

$C_{16}H_{26}O_6$. C 60.54 statt 61.78; H 8.34 statt 8.28 pCt.

VIII C. 2-Methyl-6-heptensäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 295—300°:

$C_{16}H_{26}O_6$. C 60.27 statt 61.78; H 8.13 statt 8.28 pCt.

VIII D. 2-Methyl-6-hepten-3-methylsäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 290—295°:

$C_{17}H_{28}O_6$. C 60.36 statt 62.19; H 8.59 statt 8.54 pCt.

Alle Körper stellten hellgelb bis hellbräunlich gefärbte, mehr oder weniger dickflüssige Oele dar.

Das Minimum der Verkettungen liegt in der Gruppe V: Isopropylmalonsäurediäthylester. Diesem gegenüber reagirten alle vier Bromester nur in äusserst geringem Maasse. Es erschien daher geboten, zu untersuchen, ob dieser Einfluss der Isopropylgruppe sich auch äussere, wenn man halogensubstituirte Essigester zur Reaction bringt.

Combinationen: Angewendet je 4.6 g Na, ferner:

A. 70 ccm Aethylalkohol, 40.5 g Isopropylmalonsäurediäthylester, 28 g Chloressigsäureäthylester.

B. » » » Isopropylmalonsäurediäthylester, 35 g Bromessigsäureäthylester.

C. 50 ccm Methylalkohol, 28.2 g Isopropylmalonsäuredimethylester, 24 g Chloressigsäuremethylester.

D. » » » Isopropylmalonsäuredimethylester, 33 g Bromessigsäuremethylester.

Der zu den Versuchen C und D erforderliche Isopropylmalonsäuredimethylester wurde auf dem üblichen Wege als wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 195° (b = 770 mm) erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_4$.

Procente: C 55.17, H 8.04.

Gef. » » 54.62, » 8.14.

Die Ausbeuten an Verkettungsproducten waren minim, wie folgende Zahlen beweisen:

	A	B	C	D
b =	768	770	764	764
105—255°	38.0	47.2	25.5	29.1
255—260	0.1	0.4	0.0	0.3
260—265	0.1	0.5	0.2	0.3
265—270	0.3	0.5	0.1	0.1
270—275	0.2	0.7	0.0	0.3
275—280	0.2	0.7	0.2	0.2
280—285	0.1	0.6	0.2	0.6
285—290	0.2	1.0	0.2	0.7
290—295	0.3	0.5	0.2	0.9
295—300	1.3	0.6	0.7	0.9
300—305	—	2.0	2.7	2.5
Summa	40.8	54.7	30.0	35.9
Rückstand I	4.3	2.0	1.9	0.9
» II	1.5	0.3	0.8	1.9
Verlust . .	5.4	2.0	0.1	1.7
Rohöl . .	51.0	59.0	32.8	40.4
Theorie . .	56.8	54.9	40.5	40.6

Es wiederholt sich hier *mithin* die Erfahrung, welche schon für den Pseudobutylmalonester mitgetheilt wurde, dass das Skelett:

$$\begin{array}{ccccc} {}^{1}C & & {}^{4}C & & \\ \cdot & & \cdot & & \\ {}^{2}C & - & {}^{3}C & - & {}^{4}C \\ \cdot & & \cdot & & \\ {}^{1}C & & {}^{4}C & & \end{array}$$

mit den kritischen Positionen: 1; 1—4; 4; 4 — schwierig zu Stande kommt. Denn sowohl der Pseudobutylmalonester, als der Isopropyläthenyltricarbonsäureester,

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3CO.OR & & H \\ & & \cdot & & \cdot \\ H. & C & - & C & \longleftrightarrow C.CO.OR \\ & & \cdot & & \cdot \\ & & CH_3CO.OR & & H \end{array}$$

enthalten obiges Skelett. Zeigt sich hier kein Unterschied, ob R durch Methyl oder Aethyl besetzt ist, so werde ich später doch bei anderen Verkettungen sehr bemerkenswerthe Unterschiede in Bezug auf die Fernwirkung dieser beiden Radicale mittheilen können.

174. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. V. Umsetzungen der Natrium-(Alkyl-) Acetessigester mit α-Bromfettsäureestern.

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

(Eingegangen am 16. März.)

Die Umsetzungen des α-Brompropion- (A), -butter- (B), -isobuttter- (C)- und -isovalerian-(D)-säureäthylesters mit den Natriumverbindungen des Acetessigesters und seiner Substitutionsproducte wurde in der gleichen Art, wie in der vorstehenden IV. Abhandlung beschrieben, vorgenommen. Auch die Alkohol-, Natrium- und Bromestermengen waren dieselben. Von Acetessigestern gelangten folgende zur Verwendung:

IX.	Acetessigsäureäthylester . . .	Sdp.	175—185° [1])	je 26 g
X.	Methylacetessigsäureäthylester .	»	170—180° [1])	» 29 »
XI.	Aethyl- » . . .	»	190—200° [1])	» 32 »
XII.	Propyl- » . . .	»	210—220° [1])	» 35 »
XIII.	Isopropyl- » . . .	»	196—205°	» 35 »
XIV.	Isobutyl- » . . .	»	213—223°	» 37 »
XV.	Isoamyl- » . . .	»	230—240°	» 40 »
XVI.	Allyl- » . . .	»	205—215°	» 34 »

Die Resultate sind in der Tabelle auf Seite 980 verzeichnet. Um einen Anhalt dafür zu haben, dass die hochsiedenden Hauptfractionen in der That in ihrer Zusammensetzung den erwarteten Verkettungsproducten entsprechen, wurden folgende Analysen ausgeführt.

IX. B. 2-Aethyl-4-pentanonsäure-3-methylsäurediäthylester, 255—260°.

$C_{12}H_{20}O_5$ C 59.95, 59.59 statt 59.02; H 7.54, 7.47 statt 8.20 pCt.

X. B. 2-Aethyl-3-methyl-4-pentanonsäure-3-methylsäurediäthylester, 275—280°.

$C_{13}H_{22}O_5$ C 59.06 statt 60.46; H 8.16 statt 8.53 pCt.

XI. A. 2-Methyl-3-äthyl-4-pentanonsäure-3-methylsäurediäthylester, 270—275°.

$C_{13}H_{22}O_5$ C 59.89 statt 60.46; H 8.43 statt 8.53 pCt.

XI. B. 3-Aethyl-2-hexanon-3.4-dimethylsäurediäthylester, 280—285°.

$C_{14}H_{24}O_5$ C 61.60 statt 61.76; H 8.57 statt 8.82 pCt.

XII. A. 2-Methyl-3-äthanoylhexansäure-3-methylsäurediäthylester.

$C_{14}H_{24}O_5$ 270—275°: C 62.28 statt 61.76; H 8.88 statt 8.86 pCt.
285—290°: » 62.14 » 8.72

XII. B. 4-Aethanoylheptan-3.4-dimethylsäurediäthylester.

$C_{15}H_{26}O_5$ 260—265°: C 61.94 statt 62.93; H 9.05 statt 9.10 pCt.
275—280°: » 62.16 » 8.99

[1]) Rectificirte Präparate der Firma Kahlbaum.

Diagramm	IX				X			XI			XII			XIII			XIV			XV			XVI		
	A	B	C	D	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
b = mm	760	764	775	761	767	761	775	767	768	770	767	768	760	754	758	775	764	777	777	764	777	777	767	750	777
105—225°	6 3	9.5	71.6	15.8	21.2	16.9	10.9	23.2	30.9	16.5	20.8	30.2	18.4	51.0	30.3	39.8	24.3	42.0	39.8	17.7	25.2	30.3	18.6	32.2	27.8
225—230°	0.9	0.7	1.6	1.1	0.7	0.6	0.2	2.3	1.2	0.2	1.4	0.6	0.2	0.5	0.5	—	1.4	0.2	0.2	0.5	0.8	0.2	1.4	0.6	0.2
230—235°	0.5	1.7	1.5	1.5	0.8	0.8	0.2	2.2	1.9	0.2	1.0	0.9	0.2	0.4	0.1	—	1.9	0.2	0.2	1.0	0.3	0.1	2.4	0.4	0.2
235—240°	1.1	1.1	1.1	1.7	1.3	1.0	0.2	0.9	1.0	0.2	2.7	0.9	0.2	0.1	0.1	—	2.5	0.5	0.2	0.7	0.9	0.4	1.8	1.1	0.2
240—245°	2 2	1.6	0.6	0.8	0.6	0.7	0.2	1.4	1.0	0.2	1.0	1.4	0.2	0.2	0.1	—	1.6	0.5	0.2	1.3	1.0	0.1	2.4	0.8	0.2
245—250°	3.7	1.1	0.5	1.3	1.5	1.2	0.2	1.5	1.4	0.2	1.7	1.8	0.2	0.5	0.1	—	2.1	1.0	0.2	1.4	1.0	0.3	2.7	1.1	0.2
250—255°	8.8	2.9	—	—	2.4	1.1	0.2	1.7	1.0	0.2	1.5	1.5	0.2	0.2	0.1	—	2.6	0.1	0.2	1.8	1.0	0.1	2.9	1.1	0.2
255—260°	7.4	8.9	—	—	3.1	0.9	0.2	1.7	1.3	0.2	2.2	1.0	0.2	0.4	0.1	—	1.9	1.1	0.2	1.9	1.6	0.5	1.9	1.8	0.2
260—265°	4.1	5.9	—	—	5.0	1.0	0.8	1.8	0.6	0.2	2.1	1.5	0.2	0.4	0.1	—	1.8	0.9	0.2	2.7	2.4	0.4	2.1	0.9	0.5
265—270°	—	3.2	—	—	3.0	0.7	—	2.1	0.8	0.2	2.1	1.6	1.1	0.2	0.1	—	2.2	1.1	0.2	3.0	1.7	0.5	1.3	1.3	—
270—275°	—	2.4	—	—	—	0.5	—	1.7	0.8	1.0	2.8	1.4	—	1.4	0.9	—	1.5	0.5	0.8	2.2	1.2	0.6	0.9	0.6	—
275—280°	—	—	—	—	—	1.3	—	—	0.4	—	1.1	1.0	—	—	—	—	1.4	0.6	—	2.4	1.7	0.5	1.6	0.2	—
280—285°	—	—	—	—	—	—	—	—	1.7	—	1.1	1.0	—	—	—	—	0.8	1.3	—	3.1	1.3	0.7	1.6	1.9	—
285—290°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.4	1.0	—	—	—	—	1.3	—	—	2.5	1.0	0.6	—	1.9	—
290—295°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7	—	—	—	—	—	—	—	2.2	0.9	0.8	—	—	—
295—300°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.7	—	—	—	—	—	—	—	1.7	1.6	1.7	—	—	—
300—305°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.2	—	—	—	—	—
Summa	35.0	39.0	76.9	22.2	39.6	26.7	13.1	40.4	44.0	19.3	42.9	48.2	21.1	55.3	52.3	39.8	47.3	50.0	42.4	48.3	53.5	37.8	41.6	45.9	29.7
Rückstand I	3.0	3.2	4.0	1.8	4.0	3.0	2.7	3.5	4.2	7.7	4.0	3.0	5.0	1.5	3.0	6.5	2.9	2.6	7.5	2.5	3.0	10.0	4.0	5.0	15.0
Rückstand II	1.3	1.2	1.3	0.9	1.0	1.9	1.2	1.0	1.2	1.3	1.4	1.5	1.3	1.2	1.3	1.2	1.6	1.2	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2	1.5	1.3
Verlust	5.2	2.1	2.8	22.3	6.0	12.4	12.3	5.6	2.6	8.3	3.5	4.2	23.0	5.4	5.0	3.0	2.9	5.6	8.5	1.6	4.5	11.3	2.4	7.6	12.2
Rohöl	44.5	45.3	87.9	66.3	50.6	44.0	29.3	50.5	52.0	26.6	51.8	56.9	51.4	63.4	61.6	50.5	54.7	59.4	59.7	54.0	62.3	60.3	49.2	60.0	58.2
Theorie	47.0	49.8	49.8	52.6	49.8	52.6	52.6	52.6	55.4	55.4	55.4	58.2	58.2	55.4	58.2	58.2	58.2	61.0	61.0	61.0	63.8	63.8	55.0	57.8	57.8

XIII. A. 2.4-Dimethyl-3-äthanoyl-pentansäure-3-methylester-säurediäthylester.

$C_{14}H_{24}O_5$ 270—275°: C 60.03 statt 61.76; H 8.40 statt 8.82 pCt.

XIII. B. 2-Methyl-3-äthanoyl-3.4-dimethylsäurediäthylester.

$C_{15}H_{26}O_5$ 270—275°: C 61.37 statt 62.93; H 8.77 statt 9.10 pCt.

XIV. A. 2.5-Dimethyl-3-äthanoylhexansäure-3-methylsäurediäthylester.

$C_{16}H_{28}O_5$ 250—255°: C 63.49 statt 62.98; H 9.50 statt 9.10 pCt.
265—270°: » 63.62 » 9.32

XIV. B. 2-Methyl-4-äthanoylheptan-4.5-dimethylsäurediäthylester.

$C_{17}H_{30}O_5$ 280—285°: C 64.42 statt 64.00; H 9.32 statt 9.33 pCt.

XV. A. 2.6-Dimethyl-3-äthanoylheptansäure-3-methylsäurediäthylester.

$C_{17}H_{30}O_5$ 275—280°: C 64.94 statt 64.00; H 9.56 statt 9.33 pCt.
295—300°: » 64.75 » 9.19

XV. B. 2-Methyl-5-äthanoyloktan-5.6-dimethylsäurediäthylester.

$C_{18}H_{32}O_5$ 260—265°: C 65.97 statt 64.97; H 10.04 statt 9.55 pCt.
295—300°: » 65.76 » 9.46

XV. C. 295 — 300°. Das Analysenresultat ergab so grosse Abweichungen von den theoretischen Werthen (C 70.29 statt 64.97; H 9.93 statt 9.55), dass hier von dem normalen Verkettungsproduct nicht mehr geredet werden kann.

XVI. A. 2-Methyl-3-äthanoyl-5-hexensäure-3-methylsäurediäthylester.

$C_{14}H_{22}O_5$ 250—255°: C 62.21 statt 62.22; H 8.40 statt 8.15 pCt.
275—280°: » 61.77 » 8.14

XVI. B. 4-Aethanoyl-2-hepten-4.5-dimethylsäurediäthylester.

$C_{15}H_{24}O_5$ 245—250°: C 62.85 statt 63.38; H 8.90 statt 8.45 pCt.
280—285°: » 60.87 » 8.87

Aus diesen Resultaten, sowie aus den früher von mir [1]) für IX. A und von L. T. Thorne [2]) für IX. B mitgetheilten geht hervor, in welchen Fractionen die normalen Verkettungsproducte enthalten sind.

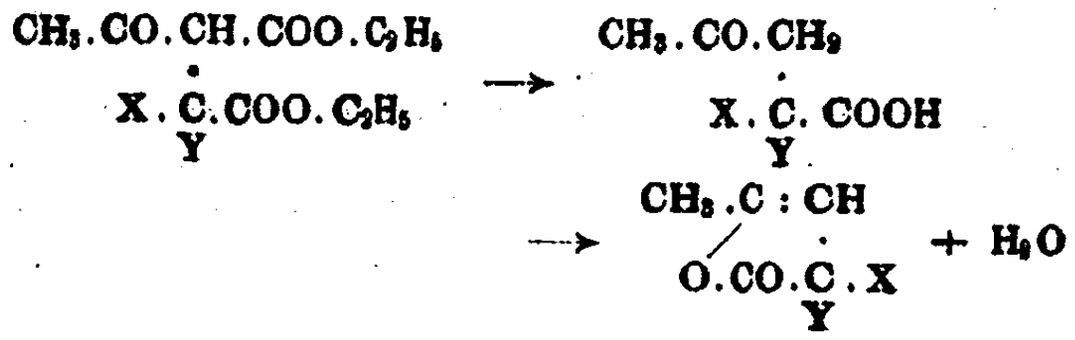
Wie bei der Entstehung dieser Ketonsäureester, so lässt sich auch, wie mitgetheilt wurde, der Einfluss der Alkylgruppen erkennen bei dem Zerfall der aus diesen Estern erhältlichen einbasischen Ketonsäuren [3]):

---

[1]) Ann. d. Chem. 206, 330. [2]) Journ. Chem. Soc. 39, 340.

[3]) C. A. Bischoff und P. Walden, diese Berichte 26, 1452.

A. Michael (Journ. f. prakt. Chemie 52, 366) hat noch einmal in Bezug auf diese Reaction das Wort ergriffen. Ich halte eine abermalige Erwiderung nachdem die Sache experimentell entschieden ist, nicht für nöthig. Nur dagegen muss ich mich verwahren, dass A. Michael schreibt: »Die Arbeit von Thorne steht mir jetzt zur Verfügung und nach sorgfältigem Durch-



Bei der Ausführung der in den vorstehenden drei Abhandlungen beschriebenen Versuche, erfreute ich mich der werthvollen Hülfe der HHrn. Dr. H. Tryller und H. Heine, denen ich auch an dieser Stelle gerne meinen besten Dank ausspreche.

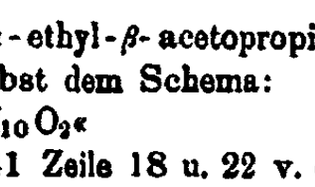
---

175. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. VI. Theoretische Ergebnisse der Versuche über die Bildung substituirter Aethenyltricarbonsäure- und Acetsuccinsäureester.

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

(Eingegangen am 16. März.)

Die in den Abhandlungen III, IV und V über Verkettungen mitgetheilten Reactionen sollten bei normalem Verlauf zu Derivaten der folgenden beiden Typen führen:

aus Malonester	aus Acetessigester
	
Aethenyltricarbonsäureester	Acetsuccinsäureester.

Zur Verwerthung des umfangreichen Zahlenmaterials erscheint es nothwendig, dasselbe durch Diagramme zu veranschaulichen. Diese

---

lesen derselben bin ich in der Lage, zu behaupten, dass es sich hier nicht um ein ungenaues Referat im Jahresbericht handelt, sondern um falsche Behauptungen Bischoff's. Man findet nirgends in der Arbeit von Thorne, dass Aethyllävulinsäure beim Destilliren 1 Mol. Wasser verliert.«

Dem gegenüber brauche ich blos den Satz:

»It follows therefore, that, on distillation, α-ethyl-β-acetopropionic acid splits up into water and this new substance« nebst dem Schema:

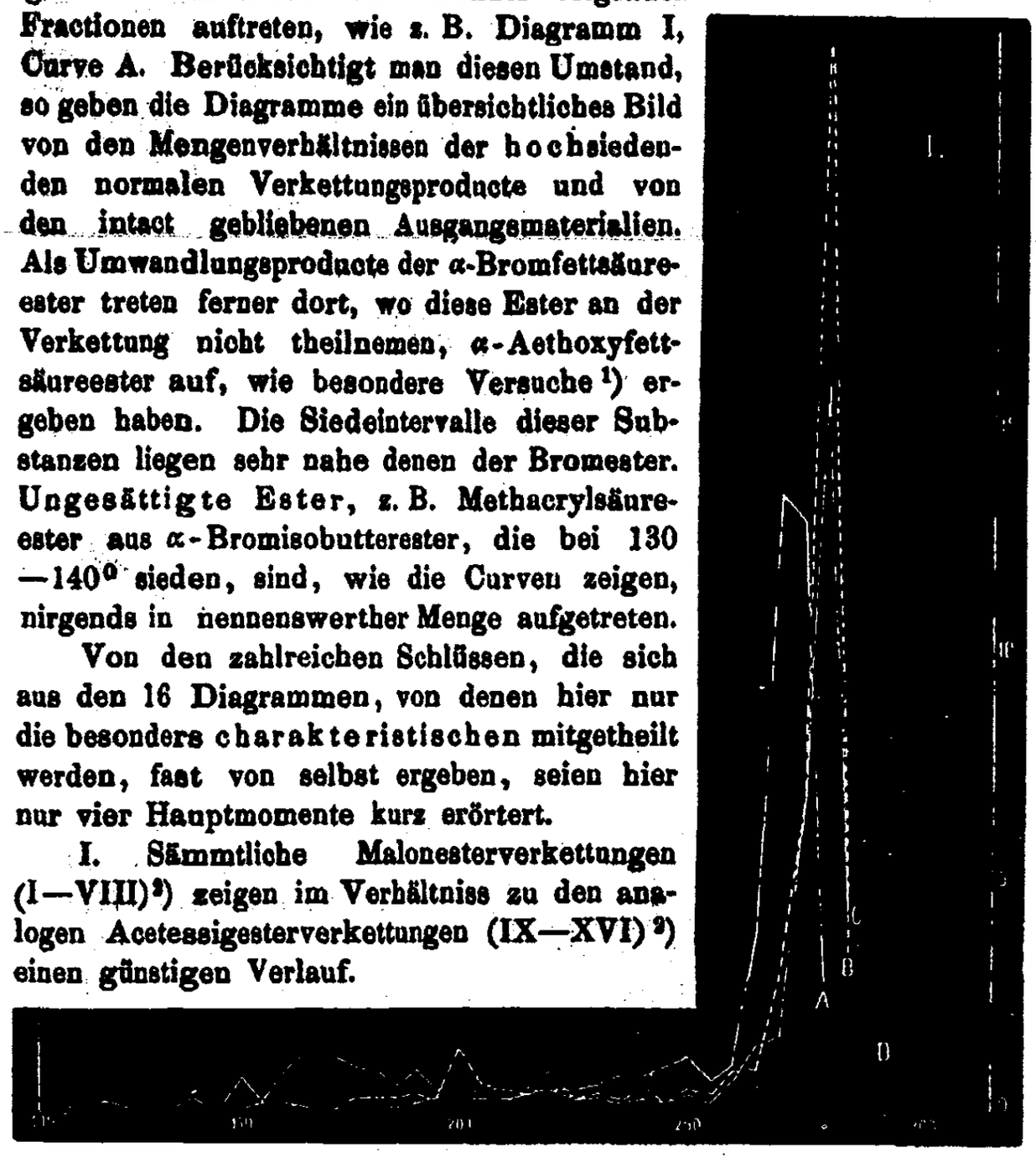
»$C_7H_{12}O_3 - H_2O = C_7H_{10}O_2$«

aus Thorne's Arbeit (Journ. Chem. Soc. 39, 341 Zeile 18 u. 22 v. o.) zu citiren, um zu zeigen, wer »falsche Behauptungen« aufstellt.

sind so hergestellt worden, dass auf der Ordinatenaxe die Grammmengen der Einzelfractionen eingetragen wurden, während die Abscissenaxe die Fractionsintervalle von 5 zu 5° enthält. Zum Verständniss der so entstehenden »Ausbeutecurven« muss noch erwähnt werden, dass sich natürlich nicht stets ein ausgesprochenes Maximum finden kann, denn wenn der Siedepunkt des Productes nahe der Fractionsgrenze liegt, so wird das Hauptproduct in zwei grossen unmittelbar auf einander folgenden Fractionen auftreten, wie z. B. Diagramm I, Curve A. Berücksichtigt man diesen Umstand, so geben die Diagramme ein übersichtliches Bild von den Mengenverhältnissen der hochsiedenden normalen Verkettungsproducte und von den intact gebliebenen Ausgangsmaterialien. Als Umwandlungsproducte der α-Bromfettsäureester treten ferner dort, wo diese Ester an der Verkettung nicht theilnemen, α-Aethoxyfettsäureester auf, wie besondere Versuche [1]) ergeben haben. Die Siedeintervalle dieser Substanzen liegen sehr nahe denen der Bromester. Ungesättigte Ester, z. B. Methacrylsäureester aus α-Bromisobutterester, die bei 130—140° sieden, sind, wie die Curven zeigen, nirgends in nennenswerther Menge aufgetreten.

Von den zahlreichen Schlüssen, die sich aus den 16 Diagrammen, von denen hier nur die besonders charakteristischen mitgetheilt werden, fast von selbst ergeben, seien hier nur vier Hauptmomente kurz erörtert.

I. Sämmtliche Malonesterverkettungen (I—VIII)[2]) zeigen im Verhältniss zu den analogen Acetessigesterverkettungen (IX—XVI)[2]) einen günstigen Verlauf.

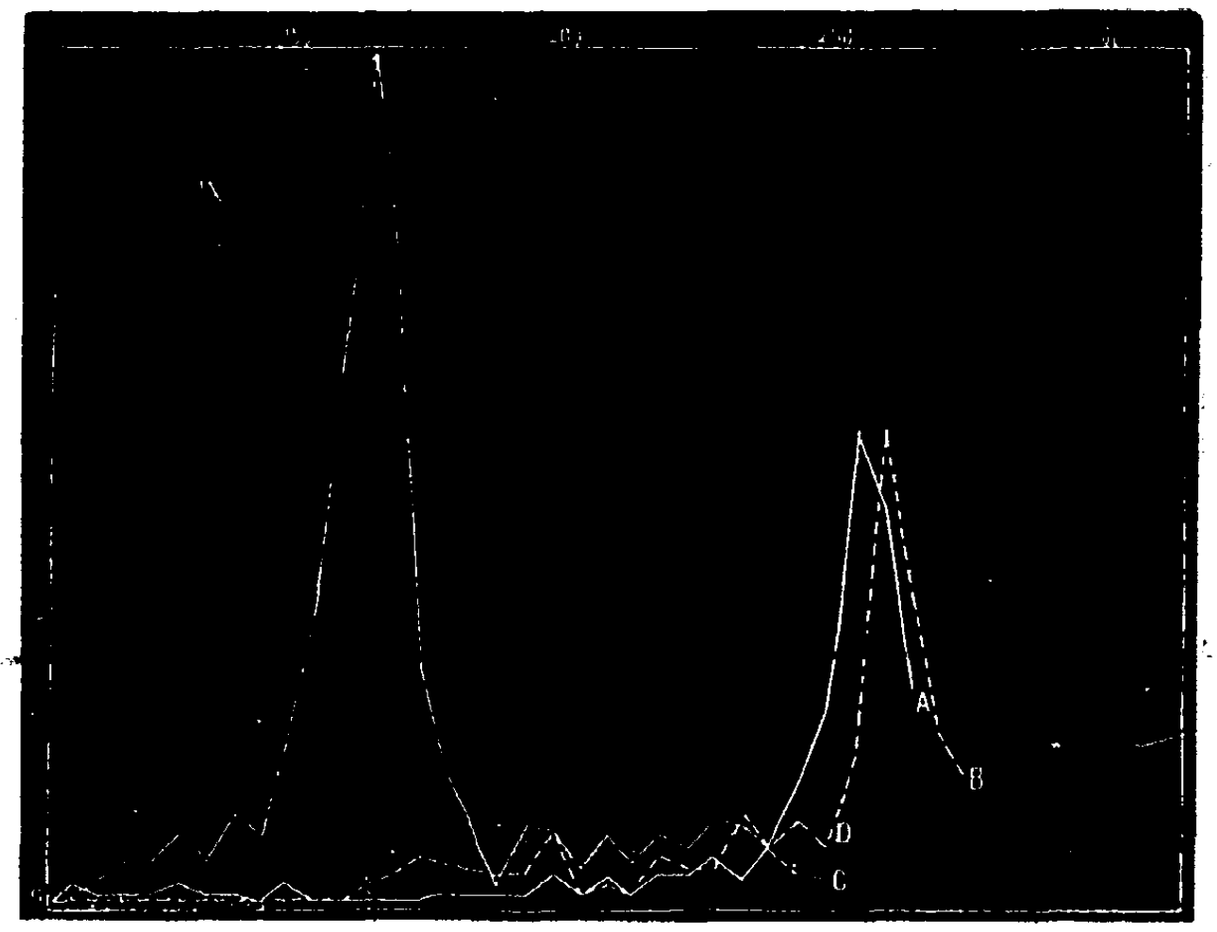


Malonester.

Dies gilt für alle vier Bromfettsäureester. Besonders prägnant äussert es sich bei C und D im Diagramm I und IX, sowie beim

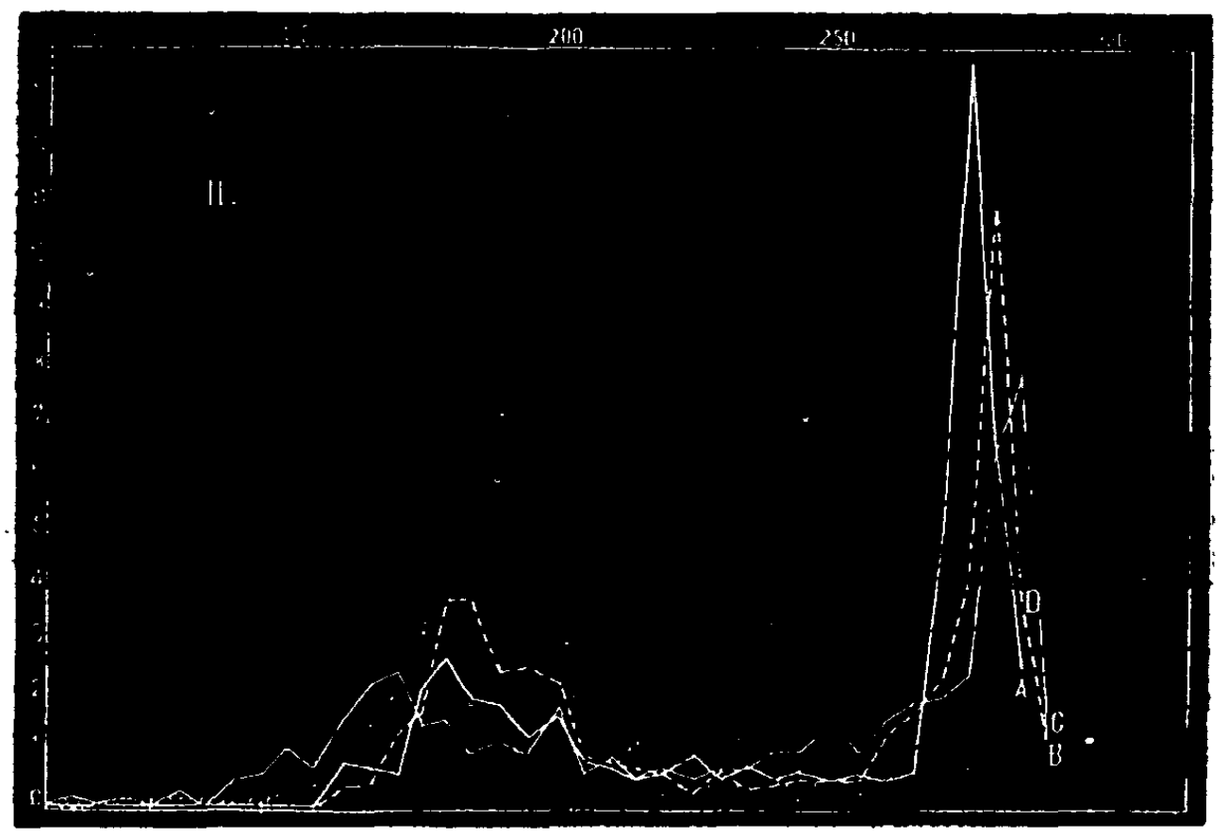
[1]) Vergl. auch diese Berichte 23, 666, 668.

[2]) Vergl. die Tabellen in den vorstehenden Abhandlungen No. V und VI.

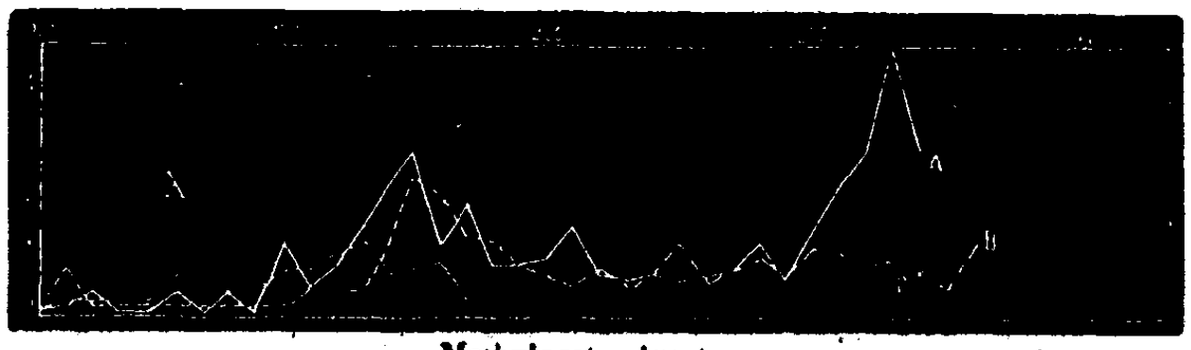


Acetessigester.

Vergleich der Diagramme II und X. Nach meiner Hypothese ist dieses Verhältniss erklärt dadurch, dass im Acetessigesterskelett die



Methylmalonester.



Methylacetessigester.

Besetzung einer »kritischen Position«: 1—5 durch Kohlenstoff mehr vorhanden ist als beim Malonester:

$$\overset{1}{.CO}.\overset{2}{C}\qquad\qquad \overset{1}{.CO}.\overset{2}{C}$$
$$\underset{5}{C}.\underset{4}{CO}.\overset{+}{\underset{3}{C}}.\underset{4}{CO}. \qquad\qquad .\underset{4}{CO}.\overset{+}{\underset{3}{C}}.\underset{4}{CO}.$$

II. Die Reste der Fettsäureester A—D ordnen sich in Bezug auf ihre Verkettungsfähigkeit gegenüber den gleichen Malon- resp. Acetessigesterresten (siehe sub III) folgendermaassen:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & & CH_3.CH_2 & & CH_3 & & CH_3.CH.CH_3 \\ \leftarrow CH & > \leftarrow & CH & > \leftarrow C.CH_3 \text{ bezw.} & \leftarrow CH_2.CH & > \leftarrow & CH \\ CO & & CO & & CO & & CO \\ A & & B & & C & & D \end{array}$$

Bemerkenswerth erscheint, dass Isobutter- (Curve C) mit Acetessigester (Diagramm IX) selbst kaum mehr verkettbar ist, mit monosubstituirten Malonestern (Diagramm II) aber bekanntlich unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen sich in der β-Stelle verkettet[1]), wie aus dem Studium der Verseifungsproducte hervorgeht.

Im Sinne der dynamischen Hypothese ergiebt sich hieraus, dass z. B. von den beiden Gebilden

$$\begin{array}{ccc} & \overset{\cdot}{C} & \\ .CO.\overset{2}{C}.CO. & & .CO.\overset{2}{C}.\overset{3}{C} \\ .CO.\overset{+3}{C}.CO. & < & .CO.\overset{+4}{C}.\overset{5}{CO} \\ \underset{4}{C} & & \underset{5}{C} \end{array}$$

Besetzt: $\begin{cases} 1;\ 1;\ 1; \\ 4;\ 4;\ 4; \end{cases}$ $\qquad$ $\begin{matrix} 1;\ 1;\ — \\ 5;\ 5;\ 5; \end{matrix}$

das zweite günstiger für das Zustandekommen der Verkettung disponirt ist. Im letzteren Gebilde ist offenbar die dritte — nicht besetzte — Position 1 derjenige Theil des molekularen Schwingungsraumes, nach welchem hin das Ausweichen der in Collision gerathenden Atome noch stattfinden kann.

---

[1]) Vergl.: »Intermoleculare Umlagerungen« in meinem Handbuch der Stereochemie 774.

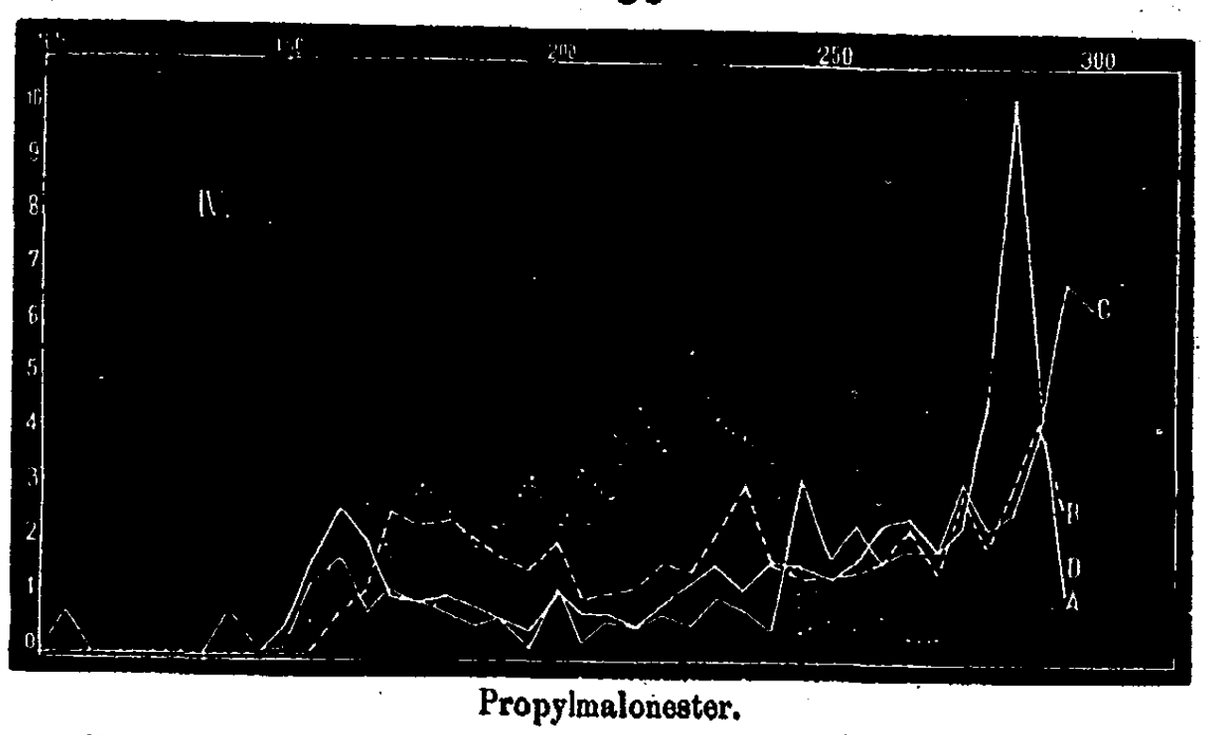
III. Die Malonsäurereste erscheinen in folgender Skala [1]), wenn man mit dem zur Verkettung günstigsten beginnt:

I.[2]) $CO.\dot{C}H \rightarrow$ II.[2]) $CO.\dot{C}(CH_3) \rightarrow$ III.[2]) $CO.\dot{C}(CH_3).CH_3 \rightarrow$

IV.[2]) $CO.\dot{C}(CH_2.CH_2.CH_3) \rightarrow$ VIII.[2]) $CO.\dot{C}(CH_2.CH{:}CH_2) \rightarrow$

VII.[2]) $CO.\dot{C}(CH_2.CH_2.CH(CH_3)) \rightarrow$ VI.[2]) $CO.\dot{C}(CH_2.CH(CH_3)_2) \rightarrow$

V.[2]) $CO.\dot{C}(CH(CH_3)_2) \rightarrow$

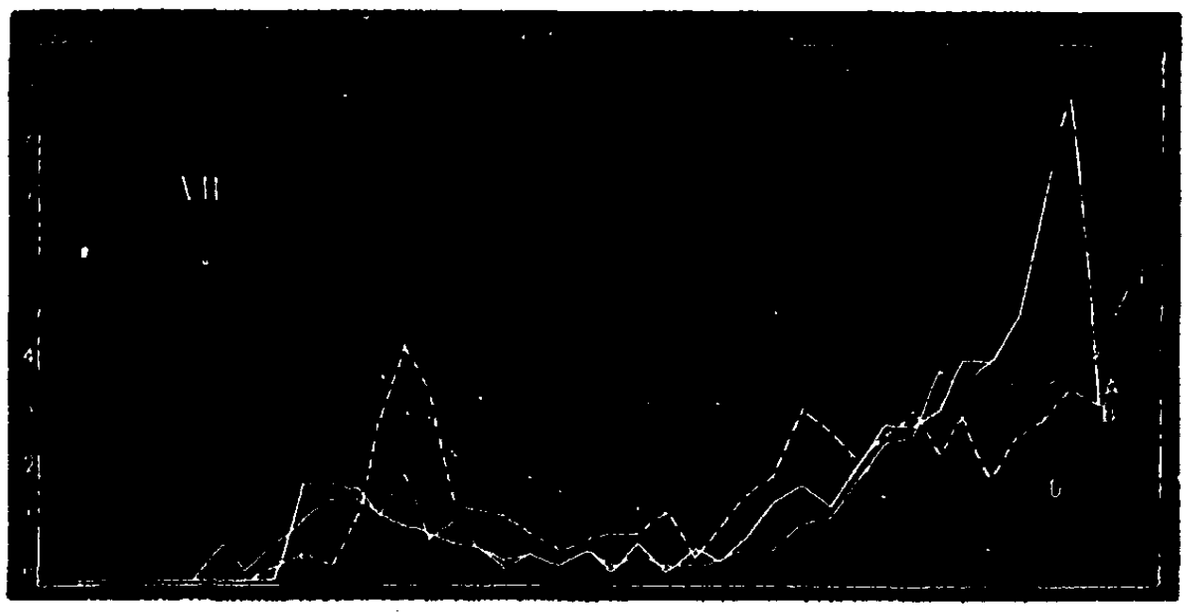


Propylmalonester.

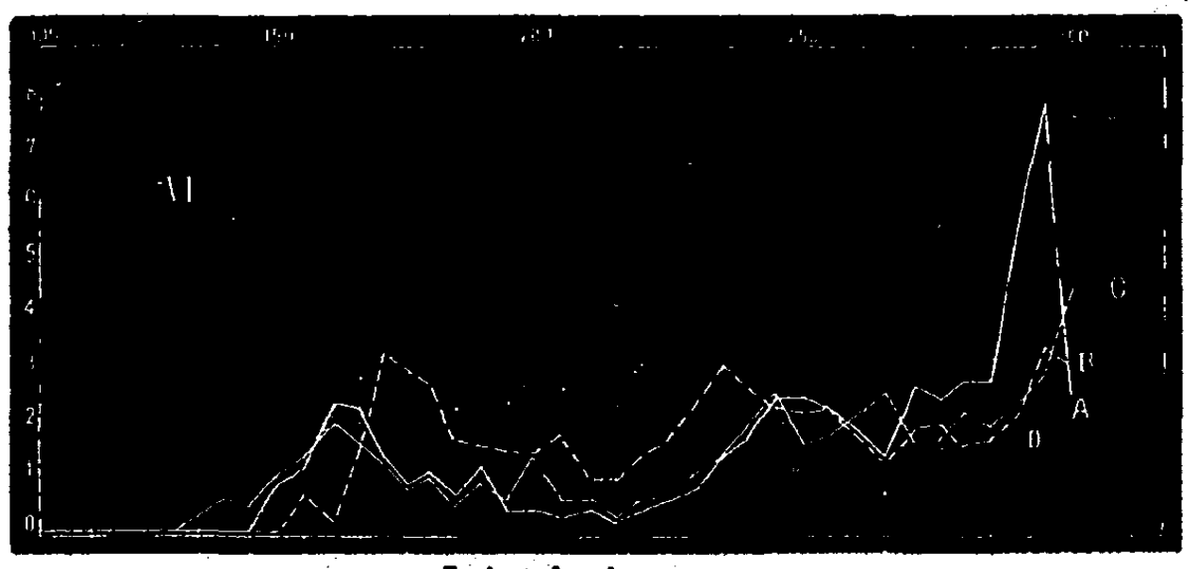
Die grösste Abweichung vom normalen Verlauf — sogar in Bezug auf die Reste der Essigsäure — zeigt der Isopropylmalonester. Diagramm V veranschaulicht die Umsetzung mit den vier oben genannten homologen Bromestern: Maxima bei den Siedepunkten der Ausgangsmaterialien.

V. $CO.\dot{C}(CH_3).CH_3 \rightarrow \quad \leftarrow C.CO.$ $\dot{C}O$

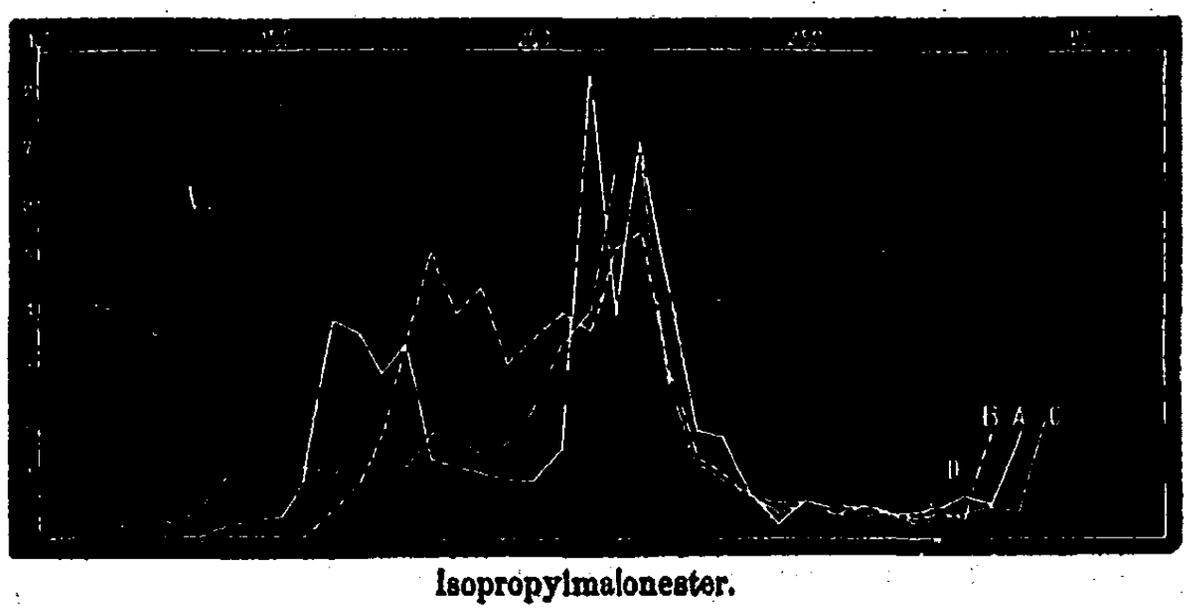
[1]) Vergl. vorläufige Mittheilung diese Berichte 27, 1491.
[2]) Diagrammnummern.



Isamylmalonester.



Isobutylmalonester.

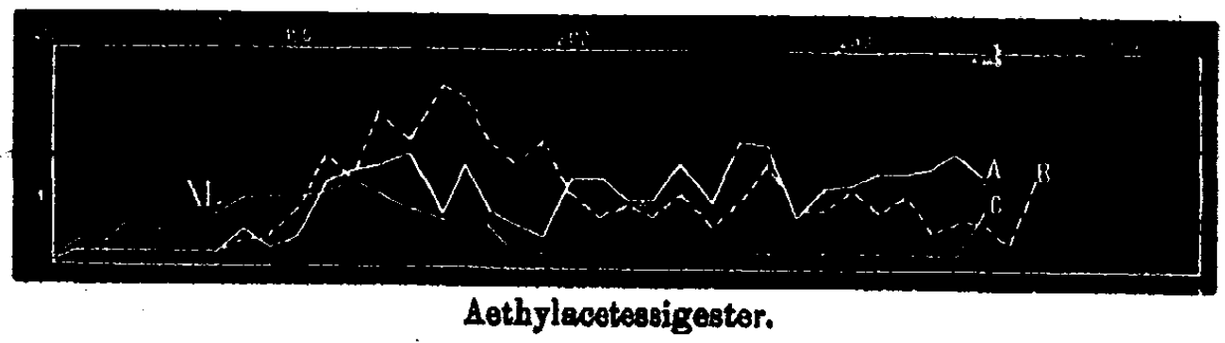


Isopropylmalonester.

Am Modell erkennt man ohne weiteres, dass die beiden CO-Gruppen bezw. die Reste $.CO.O.CH_2.CH_3$ und $.CO.O.CH_3$ bei ihrem Bestreben, dem neu hinzukommenden CO-haltigen Reste auszuweichen, durch die beiden Methyle zurückgestossen werden,

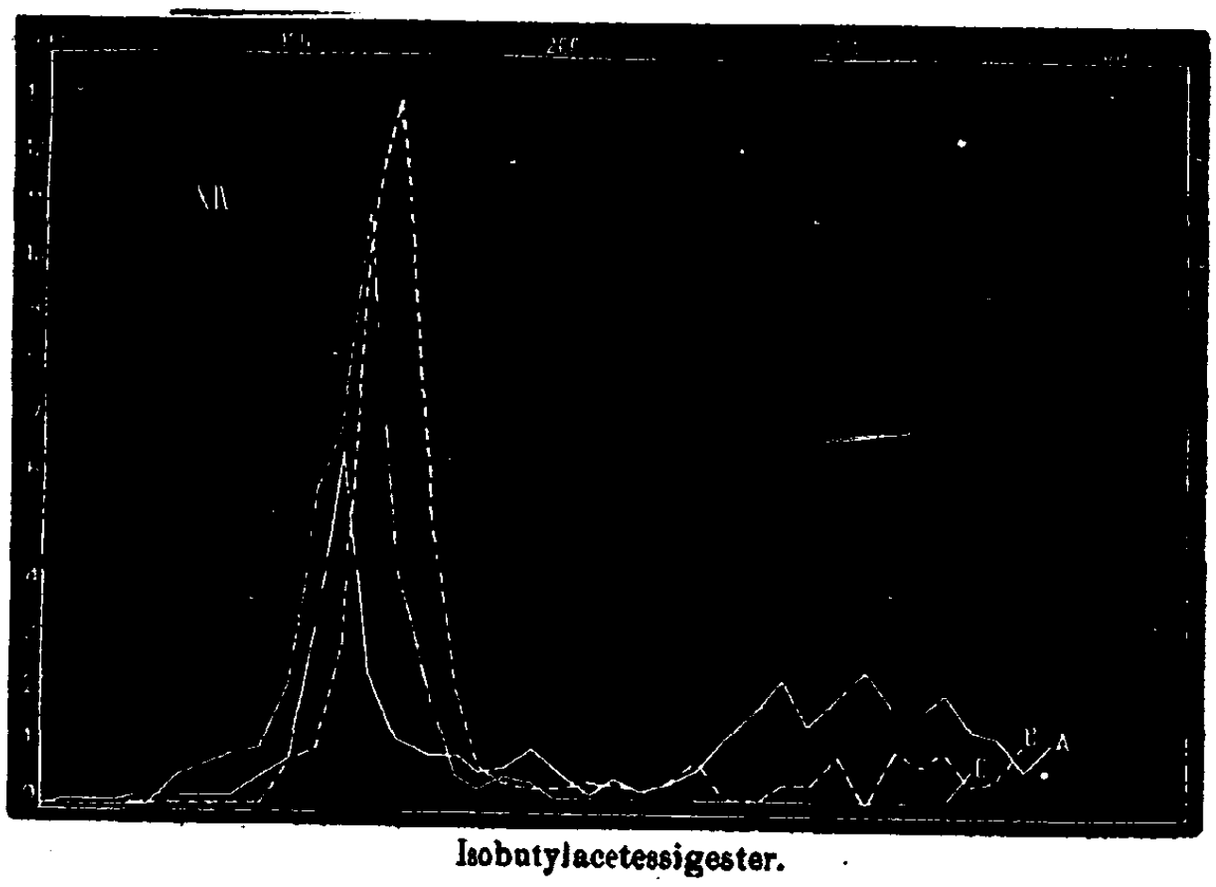
während z. B. in den obigen Gebilden VI und VII (Isobutyl- bezw. Isoamyl) an den in V von Methylen besetzten Positionen je ein Wasserstoffatom steht, welches das »Ausweichen« oder richtiger ausgedrückt: die Verlegung der Schwingungsbahnen gestattet.

IV. Die Acetessigesterdiagramme IX bis XVI lassen alle erkennen, dass die Grenze der Verkettbarkeit, selbst für Propionesterreste (A) schon fast erreicht ist beim Aethylacetessigester (XI). Alle Resultate stehen im Einklang mit den aus der Besetzung der »kritischen Positionen« abgeleiteten Consequenzen.



Aethylacetessigester.

Ebenso wie beim Malonester Allyl (VIII), Isoamyl (VII), Isobutyl (VI) sich nahe stehen, so sind auch beim Acetessigester die Bilder für diese Substitutionsderivate XVI, XV und XIV unter sich analoge. Hier erscheinen die Maxima bei dem Ausgangsmaterial (Diagrammbeispiel XIV) (Sdp. 150—170°), dort bei dem Verkettungsproduct Sdp. 280—300°): Diagrammbeispiel VI.



Isobutylacetessigester.

Beim weiteren Verfolgen dieser Probleme haben sich mir interessante Beziehungen ergeben zwischen den hier mitgetheilten Ausbeute-

curven und denjenigen, welche ich bei den Combinationen der Bromfettsäureester mit aromatischen primären und secundären Basen, ferner mit substituirtem Natriumphenolester gewonnen habe. Es wird sich daher seiner Zeit bei der Mittheilung dieser Ergebnisse mit Vortheil auf obige Diagramme Bezug nehmen lassen.

176. F. Henrich: Ueber zwei Modificationen des Mononitrosoorcins.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der k. k. Universität in Graz.)

(Eingegangen am 28. März.)

Gelegentlich der Untersuchung der Farbstoffe des Lakmus und ihrer Bildungsweisen aus dem Orcin, über welche ich später berichten werde, fand ich, dass das Mononitrosoorcin in zwei merkwürdigen, durch Farbe und Krystallform verschiedenen, Modificationen erhalten werden kann.

Nach der Beschreibung von Ch. Krämer[1]), welcher Mononitrosoorcin zuerst darstellte, bildet dasselbe aus verdünntem Alkohol krystallisirt, »kleine, dunkelrothe Prismen, welche ohne zu schmelzen, bei 110° sich schwarz färben«. R. Nietzki und H. Maekler[2]) gewannen den Körper aus denselben Materialien, indem sie die Versuchsanordnung rationeller gestalteten als Kraemer und geben an, die Nitrosoverbindung in »gelben Nadeln, welche sich aus Alkohol krystallisiren lassen und bei 157° unter schwacher Verpuffung schmelzen«, erhalten zu haben. Die Analysen sowohl von Kraemer, als auch von Nietzki-Maekler stimmen auf die Formel $C_7H_7O_2NO$.

Bei der Wiederholung obiger Versuche fand ich, dass in Bezug auf die Beschreibung des Nitrosoorcins beide Autoren richtige Angaben gemacht haben. Versetzt man eine Lösung von Mononitrosoorcinsalz mit verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, so erhält man zuerst einen voluminösen, orangegelben Niederschlag, der sich nach einigem Stehen in einen gelben, feinpulverigen verwandelt hat. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheint der orangegelbe Niederschlag als ein Gemisch von dünnen, feinen, gebogenen, dunkelorangefarbigen Nädelchen, welche meistens büschelförmig angeordnet sind und derben, gelben, stark lichtbrechenden Prismen, die zwillingsartig zu schönen, regelmässigen Kreuzen gelagert sind. Der gelbe, feinpulverige Niederschlag besteht dagegen ganz einheitlich aus

[1]) Diese Berichte 17, 1888 (1884).
[2]) Diese Berichte 23, 723 (1890).

den gelben, meist kreuzförmig angeordneten Prismen. Betrachtet man das »Deckgläschenpräparat« des orangefarbigen Niederschlages nach einiger Zeit wieder, so sind die orangefarbigen Nädelchen in den meisten Fällen verschwunden und an ihrer Stelle befinden sich die gelben Prismen und Kreuze. Nach zahlreichen, vergeblichen Versuchen gelang es mir ganz nach Belieben, den rothen (labilen) oder gelben Körper in einfacher Weise aus ein und demselben Kaliumsalze zu gewinnen.

Bei der Darstellung des Nitrosoorcins ist es zweckmässiger, statt Aetznatron, welches **Kraemer** und **Nietzki-Maekler** benutzten, Aetzkali anzuwenden, weil das Nitrosoorcinkalium in Alkohol schwerer lölich ist, als das Natriumsalz. Die Ausbeute kommt bei dieser Modification der theoretischen sehr nahe. Man erhält, wenn man im Uebrigen bei der Darstellung den Angaben **Nietzki-Maeklers** folgt, einen festen, hellrothgelben Krystallkuchen von Mononitrosoorcinkalium, welches durch Absaugen, Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus der 15—20-fachen Menge verdünnten Alkohols (1 : 1) gereinigt wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_6O_2NOK$.

Procente: K 20.51.
Gef. » » 20.31, 20·00.

Dieses Kaliumsalz hat unter dem Mikroskope ein ganz einheitliches Aussehen.

Versetzt man eine sehr heisse wässrige Lösung (1 : 10) des Mononitrosoorcinkaliums mit kochend heisser, verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und lässt bei Zimmertemperatur erkalten, so scheiden sich schöne dunkelrothe Krystalle ab. Dieselben werden nach vollständigem Erkalten abgesaugt, mit kaltem, destillirten Wasser gewaschen, und getrocknet. Lässt man nicht völlig erkalten und wäscht mit heissem oder warmem destillirten Wasser, so tritt nach kurzer Zeit Hellerfärbung — das ist beginnde Umlagerung — ein, die sich rasch vollendet. Auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether habe ich stets theilweise umlagertes Product erhalten. Das unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln dargestellte rothe Präparat hält sich in trockenem Zustande monatelang unverändert. Die Analyse dieses Körpers stimmt genau auf die Formel $C_7H_7O_2NO$.

Ber. Procente: C 54.88, H 4.58, N 9.18.
Gef. » » 54.72, » 4.51, » 9.59.

Wenn man aber eine, mit Eis gekühlte, wässrige Lösung (1: 12) von Nitrosoorcinkalium mit kalter verdünnter Schwefelsäure fällt, so entsteht nur für ganz kurze Zeit ein orangegelber, flockiger Niederschlag, welcher bald in den gelben, pulverigen verwandelt ist. Dieser gelbe Körper ist von **Nietzki-Maekler** l. c. beschrieben und hat auch die Eigenschaften, welche beide Forscher angeben. Eine noch-

mals ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung ergab auch hier Werthe, die genau auf die Formel $C_7H_7O_2NO$ stimmen.

Ber. Procente: C 54.88, H 4.58.
Gef. » » 54.85, » 4.54.

Als das matt dunkelorangefarbige Pulver des rothen Körpers im Schmelzpunkterröhrchen erhitzt wurde, trat bei unreinen Präparaten bei 110 oder 112° Verkohlung ein, wie es Kraemer bei seinem Präparate beschreibt. Reinere Präparate verhalten sich anders. Dieselben färbten sich beim Erhitzen heller und bei 100—110° (der Punkt ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig) wird das noch stark roth gefärbte Pulver in augenfälliger Weise gelb und ist alsdann von einer daneben klebenden Probe des ursprünglich gelben Präparates nicht mehr zu unterscheiden. — War die Innenseite der Capillaren ihrer ganzen Länge nach mit dem rothen Pulver behaftet, so sind alle Partikelchen des in die Schwefelsäure tauchenden Theiles der Capillaren gelb, die in dem herausragenden Ende befindlichen noch roth gefärbt. — Beim weiteren Erhitzen verhalten sich beide Proben völlig gleichartig: sie bräunen sich bei 157° oder 158° oder 162° und schmelzen oder verpuffen auch zuweilen.

Die krystallographische Untersuchung hat Hr. Prof. Doelter in liebenswürdigster Weise ausgeführt; es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Dieselbe ergab, dass der rothe Körper, wie er durch Ausfällen der heissen Lösung des Kaliumsalzes erhalten wird, monoklin, stark dichroïtisch und mit Sicherheit krystallographisch verschieden von der gelben Verbindung, welche nicht dichroïtisch und optisch einachsig — wahrscheinlich tetragonal — ist.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Aceton ergab noch keine übereinstimmenden Werthe.

Ber. für $C_7H_7O_2NO$ = 153.
Gef. beim gelben Körper: 129, 116.
Gef. beim rothen Körper: 172, 165, 162.

Es ist also evident, dass das Mononitrosoorcin in zwei Modificationen existirt, welche schon früher beschrieben, aber als verschieden nicht erkannt wurden. Die eine, rothe Modification (β-Mononitrosoorcin) ist labil und geht unter den verschiedensten Umständen in die stabile, gelbe (α-Mononitrosoorcin) über. Erhitzt man β-Mononitrosoorcin im Trockenschranke auf 100°, so tritt bei grösseren Mengen fast immer geringe Verkohlung ein; glatt gelingt die Umlagerung in α-Mononitrosoorcin indessen, wenn man einen heissen Luftstrom über den rothen Körper leitet. Kocht man die rothe Modification mit Wasser, so löst sie sich zum Theil und beim Erkalten krystallisirt meistens das gelbe Nitroso-

derivat aus. Löst man β-Nitrosoorcin in concentrirter Schwefelsäure und versetzt alsdann mit Wasser, so fällt α-Nitrosoorcin nieder. Licht — selbst directes Sonnenlicht — wirkt auf die trockene rothe Modification nicht merklich umlagernd ein; feuchte Producte sind dagegen meistens rasch umgelagert.

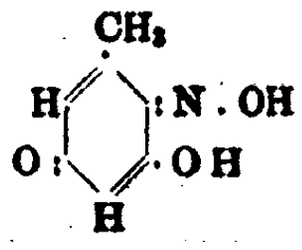
Der umgekehrte Process, die Umlagerung des gelben Nitrosoorcins in das rothe ist indessen auch unschwer zu bewirken. Abgesehen von dem Umwege über ein Alkalisalz gelingt dies beim Eindampfen einer Lösung der gelben Modification in irgend einem organischen Lösungsmittel, das unter 100° siedet, am besten Aceton, auf dem Wasserbade. Es bleiben auf diese Weise grösstentheils rothe Nadeln zurück. Sehr merkwürdig ist das Verhalten der beiden Mononitrosoorcine gegen Lösungsmittel. Es scheint der rothe Körper im Allgemeinen etwas leichter löslich zu sein, als der gelbe. Sehr eigenthümlich ist aber die Thatsache, dass durch Lösen und Auskrystallisiren der einen oder anderen Modification stets eine theilweise Umlagerung erfolgt. Wie schon erwähnt, habe ich beim Umkrystallisiren des β-Mononitrosoorcins stets ein Gemisch von α- und β-Modification erhalten. Aber auch das rein gelbe Product wird bei demselben Processe — allerdings nur in geringem Maasse — in das rothe Isomere verwandelt. Diese Verhältnisse müssen noch näher studirt werden.

Im Uebrigen verhalten sich α- und β-Mononitrosoorcin vollständig gleichartig. Sie lösen sich mit derselben braungelben Farbe in Lösungsmitteln, zeigten dabei in Eisessiglösung dasselbe Absorptionsspectrum und geben ganz analoge Reactionen. — War nach dem ganzen Verhalten der 2 Körper eine Stellungsisomerie höchst unwahrscheinlich, so wurde eine solche durch Ueberführung der zwei Körper in dieselben Derivate ausgeschlossen. Mit Kaliumalkoholat geben beide ein und dasselbe schwer lösliche Kaliumsalz, welches auch als Ausgangsmaterial zu ihrer Darstellung diente. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird aus beiden dasselbe schwer lösliche Chlorhydrat einer Base $C_7H_7O_2NH_2 . HCl + 2H_2O$, welches in charakteristischen rhomboïdalen Blättchen krystallisirt, erhalten. Beide geben sodann mit Salpetersäure (2 Theile Salpetersäure sp = 1.41 + 1 Theil Wasser) das Dinitroorcin vom Schmp. 164—165°, welches Stenhouse und Groves [1]) bei der Oxydation von Dinitrosoorcin erhalten haben.

Liess das ganze Verhalten der beiden Körper schon Stereoisomerie vermuthen, so bot die jetzt wohl allgemein angenommene Formel des Mononitrosoorcins als Oxytoluchinonoxim

---

[1]) Lieb. Ann. 188, 358.



eine Handhabe zur Erklärung. Nach der Hantzsch-Werner'schen Auffassung über die räumliche Vertheilung der Valenzen im Stickstoffatom, wären meiner Meinung nach zwei stereoisomere Mononitrosoorcine möglich, je nachdem nämlich das Hydroxyl der Oximidogruppe in dem einen Falle der Hydroxylgruppe des Benzolkernes zugekehrt, im zweiten Falle aber abgewendet und nach der Methylgruppe gerichtet ist [1]).

Leider kann ich die zwei Nitrosoorcine bis jetzt nicht als in dieser Weise isomer ansprechen und halte mich mit dieser Erklärung aus zwei Gründen zurück. Einmal ist es noch nicht gelungen, die Reaction zu verallgemeinern. Allerdings wurde erst das Mononitrosoresorcin untersucht. Fällt man die heisse Lösung seines Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt Verkohlung ein, während bei Zimmertemperatur einheitliche gelbe Nadeln ausfallen; andere, dem Nitrosoorcin ähnlich constituirte Körper konnten bisher nicht untersucht werden. Sodann haben sich noch keine stereoisomeren Derivate der beiden Körper isoliren lassen. Hier konnte auch erst die Acetylirung mit Essigsäureanhydrid näher studirt werden. Aus beiden Isomeren entsteht dabei ein Monoacetylderivat von der Formel $C_7H_5NO_2(OCOCH_3) + 2H_2O$, welches unter dem Mikroskope ganz einheitlich aussieht, in beiden Fällen bei 115° zu sintern beginnt und bei 119—120° schmilzt, wenn man es ein- bis zweimal aus Benzol umkrystallisirt hat. Auch aus dem Acetylderivat kann man nach Belieben die rothe oder gelbe Modification beim Verseifen mit Kali erhalten.

Die Untersuchung ist noch keineswegs abgeschlossen und wird fortgesetzt. Sichergestellt ist, dass das rothe und gelbe Mononitrosoorcin zwei verschiedene Modificationen eines und desselben Körpers sind und das rothe nicht etwa unreines Mononitrosoorcin ist. Ob die zwei Verbindungen in der oben angedeuteten Weise stereoisomer sind, ist noch nicht bewiesen, soll aber untersucht werden.

---

[1]) Siehe auch die Arbeiten F. Kehrmann's (diese Berichte 27, 215 und 28, 340), welcher bei anderen Chinonoximen ähnliche Isomerien beobachtet und bei einigen die Stereoisomerie im Sinne der Hypothese von Hantzsch und Werner bewiesen hat.

177. P. Petrenko-Kritschenko und S. Stanischewsky: Ueber die Condensation der Aldehyde mit Acetondicarbonsäureestern.

(Eingegangen am 28. März.)

Die Condensation des Acetons mit Aldehyden giebt nach den schönen Versuchen Claisen's[1]) ungesättigte Verbindungen der allgemeinen Formel: RCH:CH.CO.CH:CHR. Unsere Versuche mit Acetondicarbonsäureester, also mit einem Derivat des Acetons, führten uns zu cyclischen Verbindungen, die wir substituirte Tetrahydropyrone nennen wollen:

$$H_5C_2O_2C.CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + 2RCHO = H_5C_2O_2C.CH.CO.CH.CO_2C_2H_5$$

$$R.C<^{OH}_{H} \quad R.C<^{OH}_{H}$$

$$= H_2O + \begin{array}{l} H_5C_2O_2C.CH.CO.CH.CO_2C_2H_5 \\ \qquad\quad CH \qquad\quad CH \\ R \qquad\quad O \qquad\quad R \end{array}$$

Dieser Unterschied zwischen Aceton und seinen Derivaten kann als ein treffliches Beispiel des in letzter Zeit gefundenen Einflusses der Substitution auf Ringschlussneigung dienen.

Die von uns erhaltenen cyclischen Verbindungen erwecken noch ein anderes Interesse: sie beweisen, dass die Condensation der Aldehyde mit Körpern, die saure Methylengruppen enthalten, sich nach dem Aldoltypus vollzieht, wie es auch für andere Körperklassen längst bekannt ist.

Für Malonsäure-[2]), Acetessigsäureester[3]) und Benzylcyanid[4]) ist die merkwürdige Thatsache constatirt, dass diese Verbindungen nur dann mit Aldehyden reagiren, wenn sie eine freie Methylengruppe enthalten. Sobald aber ein Wasserstoffatom in der Methylengruppe durch irgend ein Radical ersetzt wird, so tritt die Reaction nicht ein. Man könnte das so erklären: da sich bei diesen Reactionen immer ungesättigte Verbindungen bilden und da die Verbindungen mit CHR-Gruppen unfähig sind, ungesättigte Verbindungen zu geben, so wird die Reaction unmöglich.

Wir haben die analoge Thatsache der leichten Condensation bei freier CH_2-Gruppe und das Fehlen der Condensation bei der Substitution auch mit Acetondicarbonsäureester beobachtet (über diese Versuche werden wir später ausführlich berichten).

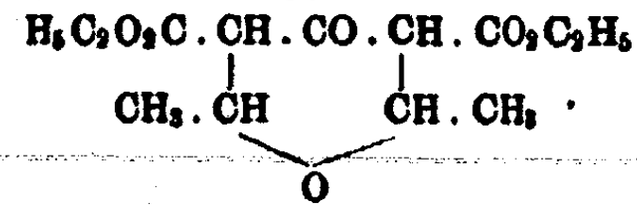
---

[1]) Ann. d. Chem. 223, 137.
[2]) Ann. d. Chem. 218, 144.
[3]) Ann. d. Chem. 218, 182.
[4]) Diese Berichte 21, 355.

Für diesen Aether haben wir den Aldoltypus der Condensation gezeigt. Daher ist die frühere Auffassung hinfällig.

Wir glauben, dass diese Erscheinung nichts als ein Fall der sterischen Hinderung der Reactionen ist. Für unsere Auffassung spricht noch die Thatsache, dass schon die Condensation der Aldehyde mit secundären Säuren zu unbeständigen Verbindungen führt. Diese durch dynamische Wirkung der Substituenten hervorgerufene Unbeständigkeit ist in Verbindungen, die saure Methylengruppen enthalten, noch viel stärker ausgeprägt.

Dimethyltetrahydropyrondicarbonsäureester,



Um diese Verbindung darzustellen, leiteten wir in das abgekühlte Gemisch von Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Acetaldehyd Salzsäure bis zur Sättigung ein. Nach 12stündigem Stehen wuschen wir die dicke Masse mit Wasser und Soda aus und liessen sie auf Tellern trocknen. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper aus wässrigem Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt, wobei sich nadelförmige Krystalle bildeten, deren Schmelzpunkt bei 102° liegt. Die Analyse hat Folgendes ergeben:

Ber. Procente: C 57.8, H 7.3.
Gef. » » 57.4, » 7.4.

Diese Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Ligroïn. Sie destillirt fast unzersetzt in vacuo. Bei 68 mm siedet sie bei 195—200°.

Analyse: Ber. Procente: C 57.8, H 7.3.
Gef. » » 57.3, » 7.6.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Depression in Eisessig führt zum Molekulargewicht 281 statt 272.

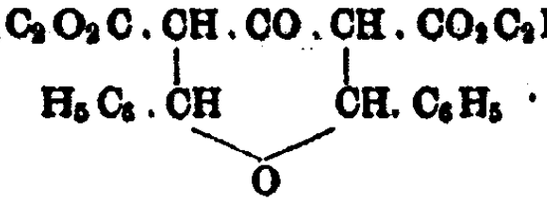
Der Dimethyltetrahydropyrondicarbonsäureester giebt mit einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid eine rothe Färbung. Dass unsere Verbindung keinen Hydroxylrest enthält, wird dadurch bewiesen, dass weder Acetylchlorid, noch Phosphortrichlorid beim Kochen darauf einwirken. Nach einstündigem Kochen mit diesen Reagentien bleibt der Ester unverändert.

Phosphorpentachlorid reagirt darauf leicht bei 100°.

Das Reactionsproduct ist ein dickes Oel, das bis jetzt nicht krystallisirte.

Die Analyse des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Oels ergab 17.1 pCt Chlor, was dem Gemisch von Mono- und Dichlorproduct entspricht.

Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureester,



Beim Einleiten von Salzsäure in das durch Wasser abgekühlte Gemisch von 2 Mol. Benzaldehyd und Acetondicarbonsäureester bildet sich ein dickes Oel, das nach einigem Stehen mit Soda gewaschen und dann mit wässerigem Alkohol gekocht wurde. Alkohol zieht einen in Nadeln krystallisirenden Körper aus und die Hauptmasse erstarrt dabei fast vollständig. Wir haben sie zusammen aus Alkohol umkrystallisirt, in Aether gelöst und dann mit Ligroïn fractionirt gefällt. Zuerst schied sich eine Substanz mit 148° Schmelzpunkt aus, die wir noch nicht näher untersucht haben, dann der Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureester vom Schmp. 115°.

Dieser Aether ist in Wasser fast unlölich, schwerlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 69.7, H 6.0.
Gef. » » 69.7, » 6.2.

Wie der vorhergehende Ester giebt Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureester mit Eisenchlorid eine rothe Färbung und reagirt mit Phosphortrichlorid nicht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt[1]).

Odessa, Universität.

---

[1]) Bei der Gelegenheit will ich meine frühere Angabe über die Reactionsfähigkeit der substituirten Acetondicarbonsäureester (Ann. d. Chem. 289, 56 und 59) ergänzen. Im Gegensatze zum Acetondicarbonsäureester und seinen Monmethyl- und Aethylderivaten reagiren Biderivate bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylhydrazin nicht. Bei höheren Temperaturen aber (90—130°) reagiren nicht nur diese, sondern auch trisubstituirte Ester. Tetrasubstituirte Ester geben keine Ketonreaction mit Phenylhydrazin weder bei dieser Temperatur noch bei höheren (bis 200°).

Meine frühere Angabe über die Reaction des Phosphorpentachlorids auf tetrasubstituirte Ester ist dahin zu berichtigen, dass dieselben im Gegensatze zu minder substituirten Estern bei 100° mit Phosphorpentachlorid nicht reagiren.

Bis 150° ist keine Einwirkung zu bemerken, bei höherer Temperatur fängt die Chlorwasserstoff-Ausscheidung an. P. P. K.

178. Frédéric Reverdin: Ueber einige Jodderivate des Anisols und über einen Wanderungsfall des Jod-Atoms.

(Eingegangen am 26. März.)

In der Vermuthung, dass die Jodderivate des Anisols ein gewisses Interesse in Hinsicht der Therapeutik bieten könnten, sei es als Träger des Jods oder sei es, dass sie fähig sind (wenigstens, was die Ortho-Substitutionsproducte betrifft) sich im Organismus in Derivate des Guajacols zu verwandeln, dessen vortreffliche Wirkungen man kennt, habe ich einige dieser Substanzen dargestellt, mit welchen durch die liebenswürdige Vermittlung der »Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning« Hr. Dr. Heinz gütigst auf physiologischem Wege experimentirt hat.

Mit dem *o*-Jodanisol haben auch die HH. Dr. Carchod und Dupraz Untersuchungen vorgenommen.

Obgleich die in Frage gestellten Producte mir in Hinsicht des Resultates der genannten Untersuchungen nicht fähig zu sein scheinen, eine praktische Anwendung zu erlangen, so erlaube ich mir doch über die chemischen Nachforschungen, welche ich bei dieser Gelegenheit gemacht habe, Rechenschaft abzulegen, denn diese Derivate sind meines Wissens noch nicht beschrieben worden und ferner haben auch diese Untersuchungen zu einem interessanten Wanderungsfall des Jodatoms geführt.

Ortho-jodanisol, $C_6H_4 . OCH_3 . J$ 1. 2.

Dargestellt durch Zersetzung des Diazoderivates von *o*-Anisidin vermittelst Anwendung von Kaliumjodid. Es scheidet sich während der Reaction in Gestalt eines stark gefärbten Oeles ab, welches nach zwei Destillationen mit Wasserdampf in Gegenwart von Schwefligesäure farblos oder hell bernsteingelb wird.

Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der Theorie.

o-Jodanisol ist ein schweres Oel, vom specifischen Gewicht 1.8 bei 20°, es destillirt bei 239—240° unter einem Druck von 730 mm und besitzt einen sehr durchdringenden aromatischen Geruch. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Essigsäure und Alkohol sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol.

Es liefert mit concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eine Emulsion.

Ortho-jod-para-nitro-anisol, $C_6H_3 . OCH_3 . J . NO_2$. 1. 2. 4.

Ich habe diesen Körper dargestellt, indem ich einem auf 0° abgekühlten Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) und Essigsäure, nach und nach zwei Theile *o*-Jodanisol zuführte, oder indem ich nach und nach rauchende Salpetersäure vom

gleichen spec. Gew. bei 0°, in eine Lösung von zwei Theilen *o*-Jodanisol in einem Theil Essigsäure zuführte.

Im ersten Falle erstarrt das Gemisch im Allgemeinen nach Einführung des ersten Drittels von *o*-Jodanisol und man kann den Rest hinzufügen, indem man nur von Zeit zu Zeit erkalten lässt; im zweiten Falle muss man beim Ende der Operation einige Augenblicke im Wasserbade erhitzen, um die Reaction zu Ende zu bringen. Das Endproduct soll sich beim Erkalten ziemlich schnell in einen festen Körper verwandeln.

Nachdem man das Rohproduct mit Wasser sodann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen hat, lässt man es zweimal aus Alkohol krystallisiren, durch welchen man vorher einen Strom von schwefliger Säure geleitet hat.

Man erhält 60 pCt. der theoretischen Ausbeute an krystallisirtem *o*-Jod-*p*-nitranisol.

Dieser Körper krystallisirt sowohl aus Alkohol als aus Ligroïn in schönen seidenglänzenden weissen Nadeln, die bei 95—96° schmelzen, er destillirt mit Wasserdampf.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 . OCH_3 J NO_2$.

Procente: J 45.52.

Gef. » » 45.36.

Ausserdem bilden sich in der Reaction Nebenproducte; unter anderen ein Körper, der in schönen Prismen krystallisirt mit der Farbe des doppeltchromsauren Kalis, schmelzbar bei 63—64°. Dieser Körper enthält 67.7 pCt. Jod.

Ortho-jod-para-anisidin, $C_6H_3 . OCH_3 . J . NH_2$. 1. 2. 4.

Diese Base, dargestellt durch Reduction des Nitroderivats mittels Zinnchlorür und Salzsäure, ist in kaltem Wasser wenig löslich, jedoch löslich in einer grossen Menge kochenden Wassers, woraus sie sich in schönen weissen Nadeln abscheidet, die bei 74—75° schmelzen. Sie destillirt mit Wasserdampf und krystallisirt aus verdünntem Alkohol; im Aethyl- und Methylalkohol ist sie in der Kälte löslich und scheidet sich durch Hinzufügen von Wasser in Nadeln ab. Sie ist in heissem Ligroïn löslich und setzt sich durch Erkalten in weissen Blättchen ab.

Wenn man zu der wässrigen Lösung von *o*-Jod-*p*-anisidin Eisenchlorid zufügt, bildet sich nach kurzer Zeit eine violette Färbung und nachher ein brauner flockiger Niederschlag. Sein Diazoderivat liefert mit Naphtolsulfosäure ($OH . HSO_3$ 1. 4) einen rothen Farbstoff, dessen Nuance jenem ähnlich ist, welchen das Diazoderivat des *p*-Anisidin liefert.

Sein Sulfat, das weniger löslich ist als das Chlorhydrat, krystallisirt in schönen weissen Nadeln; sein Pikrat krystallisirt aus

Wasser in schwefelgelben Prismen und aus Alkohol in glänzenden Prismen, es zersetzt sich bei 207°.

Analyse des Chloroplatinats: Ber. für $(C_6H_3.OCH_3.J.NH_2.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 21.65.

Gef. » » 21.34.

Der entsprechende Thioharnstoff,

$$CS(NH.C_6H_3.OCH_3.J)_2,$$

krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 194—195° schmelzen, in Wasser unlöslich sind und fast vollständig unlöslich in der Mehrzahl der übrigen Lösungsmitteln.

Sein Acetylderivat krystallisirt in Wasser in weissen, durchsichtigen Blättchen, die bei 152—153° schmelzen; erhitzt man dieses kurze Zeit mit Salzsäure, die mit ihrem Volumen Wasser verdünnt ist, so lässt es sich sehr leicht verseifen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3.OCH_3.JNHC_2H_3O$.

Procente: N 4.82.

Gef. » » 4.78.

Behandelt man das *o*-Jodanisidin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so bildet sich *p*-Anisidin, welches sowohl durch seinen Schmelzpunkt seine Krystallform und die violette Färbung, welches es mit dem Eisenchlorid bildet, als auch durch seine übrigen Eigenschaften charakterisirt worden ist.

Es besitzt demnach folgende Zusammensetzung:



da die Stellung des Jods durch die Bildungsweise des Jodanisols, welches als Ausgangsmaterial für die Darstellung gedient hat, bestimmt war.

Dijodanisol, $C_6H_3OCH_3JJ$. 1. 2. 4.

Dieser Körper wurde dargestellt, indem man das Diazoderivat der obigen Base bei Gegenwart von Jodkalium zersetzte. Während der Reaction setzt es sich in Gestalt eines braunen Oeles ab, welches beim Erkalten fest wird. Man reinigt dieses Oel am besten durch Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Schwefligesäure. Man erhält es ganz rein, indem man es in Essigsäure auflöst und aus dieser Lösung mit Wasser fällt, und nachher aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt. Es krystallisirt in dicken, prismenförmigen Blättchen, die bei 68—69° schmelzen, in Wasser unlöslich sind, dagegen in organischen Lösungsmitteln sehr löslich sind; manchmal krystallisirt es auch aus Essigsäure in schönen weissen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 . OCH_3 . J_2$.

Procente: J 70.55,

Gef. » » 70.47.

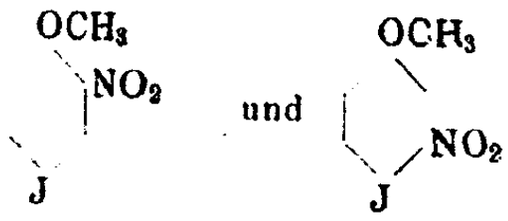
Das Dijodanisol hat nach seiner Bildungsart folgende Zusammensetzung:



Para-Jodanisol, $C_6H_4 . OCH_3 . J$ 1.4.

Die Darstellung des *p*-Jodanisols ist der seiner Isomeren völlig ähnlich, aber dieses Derivat, welches man gleichfalls am besten durch Destillation mit Wasserdampf reinigt, ist ein fester Körper. Es krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die beim Anfassen fettig sind, bei 51—52° schmelzen und bei 237° unter einem Druck von 726 mm sieden. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, aus denen es leicht krystallisirt. Es besitzt einen Geruch, der an Anis erinnert.

Die Nitrirung des *p*-Jodanisols hat zu einem unerwarteten Resultat geführt und zwar in dem Sinne, dass ich an Stelle der beiden theoretisch möglichen isomeren Mononitroderivate



aus dem Reactionsproduct einen bei 95—96° schmelzbaren Körper absondern konnte, welcher das *o*-Jod-*p*-nitranisol ist, und einen zweiten, schmelzbar bei 73°, welcher vielleicht das *p*-Jod-*o*-nitroanisol ist.

Wenn man nach und nach zwei Theile fein pulverisirtes *p*-Jodanisol in einen Theil Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 einführt, die seit Beginn durch ein Gemisch von Eis und Salz stark abgekühlt ist, so ruft das erste Zugeben eine ziemlich heftige Reaction hervor und Entwickelung von Joddämpfen tritt ein. Nachdem man aber das erste Drittel von *p*-Jodanisol zugegeben hat, kann man die Operation nach der für das Orthoderivat angegebenen Weise weiter ausführen.

Nachdem man das Rohproduct mit Wasser gewaschen, sodann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, lässt man es mehrere Male aus schweflige Säure enthaltendem Alkohole krystallisiren.

Um es vollständig rein zu erhalten, muss man es noch in zehn Theilen Essigsäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt

ist, krystallisiren lassen. Das Mononitroderivat setzt sich dann in schönen weissen Nadeln ab, schmelzbar bei 95—96°. Es besitzt genau dieselben charakteristischen Eigenschaften wie das Jodnitranisol, welches man erhält, wenn man vom *o*-Jodanisol ausgeht.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 . OCH_3 . J . NO_2$.

Procente: J 45.52.

Gef. » » 45.10.

Dieses Derivat ist in eine Base umgewandelt worden, die mit dem *o*-Jod-*p*-Anisidin absolut identisch befunden worden ist.

Analyse des Chloroplatinats: Ber. für $(C_6H_3 . OCH_3 . J . NH_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 21.65.

Gef. » » 21.44.

Das Chlorhydrat dieser Base, das Chloroplatinat, das Sulfat, das Pikrat, der entsprechende Thiobarnstoff, das Acetylderivat und das Dijodanisol haben genau dieselben Eigenschaften wie die entprechenden Derivate der *o*-Jod-*p*-anisidin.

Analyse des Acetylderivats: Ber. für $C_6H_3 . OCH_3 . JNHC_2H_3O$.

Procente: N 4.82.

Gef. » » 5.06.

Endlich gab die genannte Base durch Reduction mittels Natriumamalgam das *p*-Anisidin, welches durch seinen Schmelzpunkt, seine Krystallform und seine violette Färbung mit Eisenchlorid identificirt worden ist.

Um noch sicherer zu sein, habe ich Hrn. Francis Pearce, Assistent des Hrn. Prof. Duparc, gebeten, die Pikratkrystalle, welche man aus diesen Basen dargestellt hatte, ausgehend vom Nitroderivat des *o*- und *p*-Jodanisol messen zu wollen, und es ergaben sich folgende Resultate, welche er mir gütigst mittheilte und wofür ich ihm hier meinen herzlichen Dank ausspreche.

»Diese beiden Körper scheinen, soweit man darüber urtheilen kann, vom krystallographischen Standpunkte aus identisch zu sein; die Winkel, welche weiter unten angegeben sind, sind das Resultat eines Mittelmaasses, welches auf einer grossen Anzahl Krystalle einer jeden Art genommen wurde. Die Unterschiede, welche bei den beiden Krystallarten beobachtet wurden, betragen nur einige Minuten, in diesem Falle kann man sie Versuchsfehlern zuschreiben, da gewisse Flächen gestreift oder unvollkommen waren. Dies geht übrigens noch aus einer Reihe von directen und umgekehrten Berechnungen hervor, welche gemacht wurden, indem man von der Fläche [$b^1/_2 = (111)$] als Grundfläche ausging, aber indem man in den verschiedenen Berechnungen die verschiedenen Winkel, welche diese Fläche bilden, wählte.

In den verschiedenen Fällen hat man sehr annähernde Werthe für die Parameter gefunden und die umgekehrten Berechnungen haben

erlaubt, das Zutrauen zu beurtheilen, welches man in die Messungen haben könnte.

Neue Messungen führen zu den Winkeln, welche weiter unten angeführt sind. Diese Krystalle sind ziemlich gross, von gelbbrauner Farbe, im Allgemeinen in senkrechter Richtung in die Länge gewachsen und zusammengedrückt nach $h_2 = (100)$; sie weisen die Flächen des Makroprismas dar, $h_3 = (210)$, der Pinakoïde $h_1 = (100)$ und die Protopyramide $b^1/_2 = (111)$.

Die Brachydiagonale ist x-Axe.

Man beobachtet eine Spaltung nach g_1 und die Fläche h_1 ist im Allgemeinen gestreift.

System: Rhombisch.

$a : b : c = 1.7800 : 1 : 0.5265.$

Winkel der Normalen:

	Beobachtet	Berechnet
$b^1/_2\ b^1/_2$	$= (111)(1\bar{1}1) = 53^0\,14'$	—
$b^1/_2\ b^1/_2$	$= (111)(\bar{1}11) = 29^0\,21'$	—
$b^1/_2\ b^1/_2$	$= (111)(\bar{1}\bar{1}1) = 62^0\,20'$	$62^0\,16'$
$h_1\ h_3$	$= (100)(210) = 41^0\,54'$	$41^0\,40'$
$h_3\ b^1/_2$	$= (210)(111) = 60^0\,43'$	$60^0\,44'\,30''$
$h_3\ b^1/_2$	$= (210)(\bar{1}11) = 83^0\,22'$	$83^0\,37'$

Optische Eigenschaften.

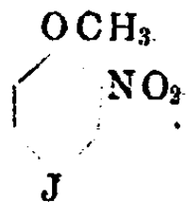
»Auf b_1-, p- und g_1-Auslöschungen zu 0^0.

Im convergirenden Lichte sieht man, dass h_1 senkrecht auf die spitze Halbirungslinie fällt.

Polychroïsmus auf g_1, die Schwingung des Axenplanes ist gelbgrünlich, nm = gelbbraun.

Die optischen Eigenschaften sind dieselben für die beiden Krystallarten.«

Alle diese Thatsachen gestatten die Vermuthung, dass das Jodnitroderivat, welches unter den angegebenen Bedingungen als Hauptproduct der Nitrirung des *p*-Jodanisols entsteht, das *o*-Jod-*p*-nitranisol darstellt, demnach würde es sich bilden in Folge der Wanderung des Jodatoms von der Stelle 4, welche es ursprünglich in dem Molekül inne hatte an die Stelle 2, was der Nitrogruppe gestatten würde, in die Stellung 4 einzutreten:



Angesichts dieser Thatsache wird es von Wichtigkeit sein, die genaue Structurformel des zweiten Jodnitroderivats vom Schmp. 73°

festzustellen, welches sich während der Reaction bildet; bis jetzt ist mir dieser Versuch aus Mangel an Material noch nicht gelungen.

Interessant wird es auch sein, ähnliche Fälle aufzusuchen, sowohl in den Jodnitroderivaten, die durch Nitrirung der Jodderivate dargestellt sind, als auch in den Chlor- und Bromnitroderivaten; ich behalte mir vor, in dieser Richtung neue Nachforschungen vorzunehmen. Diese Themas könnten in Hinsicht der Feststellung der Structurformel eine gewisse Wichtigkeit haben und ihre Tragweite könnte zur Prüfung einiger Structurformeln führen, die nach der Bildungsweise aufgestellt sind und bisher angenommen wurden.

Jodnitranisol, Schmp. 73°, $C_6H_3OCH_3JNO_2$, 1.4.2(?).

Dieses Product wurde aus den alkoholischen und essigsauren Lösungen des isomeren Körpers vom Schmp. 95—96° gewonnen, wo es sich mit einem Nebenproduct gemischt vorfindet, das bei 86—87° schmilzt.

Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol hat man es davon abgesondert, sodann aus verdünnter Essigsäure und endlich aus Ligroïn krystallisirt. Es ist löslicher als sein Isomeres und krystallisirt aus Ligroïn in schönen Nadeln, die hellgelb gefärbt sind und bei 73° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3.OCH_3.J.NO_2$.

Procente: J 45.52.

Gef. » » 45.45.

Dieses Derivat reducirt sich etwas schwieriger als sein Isomeres, denn während der Reaction schmilzt es zu einem Oel, welches langsam angegriffen wird, die Base, die daraus hervorgeht, destillirt mit Wasserdampf über und giebt Salze, welche leichter löslich scheinen als die des Isomeren, sein Diazoderivat liefert durch Zersetzung mittels Kaliumjodid ein Dijodanisol, welches in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit dieselben Eigenschaften wie das Dijodanisol, $C_6H_3OCH_3JJ$, 1.2.4 zeigt, welches schon beschrieben worden ist, was vermuthen liesse, dass das Jodnitranisol vom Schmp. 73° die angegebene Constitution besitze; wenn ich diese mit Vorbehalt gebe, so meine ich, dass noch neue Nachforschungen in Betreff dieses Gegenstandes nothwendig sind.

Endlich das dritte Product, welches ich in geringer Menge aus den verschiedenen Mutterlaugen gewonnen habe, krystallisirt am Besten aus einem Gemisch von Ligroïn und Benzol oder auch aus Alkohol; nach wiederholten Reinigungen zeigt es sich in völlig weissen Nadeln vom Schmp. 87°, welche bei der Analyse 11.89 pCt. und 11.93 pCt. Jod gegeben haben. Es enthält Stickstoff und stellt vielleicht nach der Weise, nach der es sich bei der Reduction verhält, ein Gemisch von Dinitranisol und von einem Jodnitro- oder einfachem Jodproduct dar, welches mit Energie gebunden wurde.

Hr. Dr. Heinz hat mir, wie folgt, die Resultate der physiologischen Versuche, welche er mit einer gewissen Zahl der behandelten Derivate vorgenommen hat, mitgetheilt.

»*o*-Jodanisol; braunrothe, stark riechende Flüssigkeit; ohne bemerkenswerthe innere Wirkung; stark antiseptisch, aber local heftig reizend.

p-Jodanisol, Schmp. 52°; stark riechend; ohne innere Wirkung; vermag Bacterienwachsthum und Fäulniss aufzuhalten, aber doch nicht ganz zu unterdrücken, wirkt dabei localreizend.

Dijodanisol; ohne innere Wirkung, von noch mässigerer antibacterieller Wirkung als voriger Körper, local nur wenig reizend.

p-Jodacetanisidin; local nicht reizend; von nur sehr schwacher antibacterieller Wirkung; in grossen Dosen nur ganz geringe Betäubung erzeugend.

Jodacetanisidin (aus *p*-Jodanisol dargestellt)[1]; local nicht reizend; von sehr geringer antibacterieller Wirkung; innerlich in grossen Dosen geringe Betäubung erzeugend.

Die letztgenannten 4 Körper besitzen nur sehr schwache directe antiseptische Wirkung. Es wurde untersucht, ob sie — wie Jodoform — unter gewissen Bedingungen Jod abspalten. Dies ist nicht der Fall; namentlich nicht in Berührung mit thierischen Geweben: bei Einverleibung der betreffenden Substanzen unter die Haut, bezw. in Wundhöhlen, fand kein Freiwerden von Jod statt, indem im Harn kein Jodalkali zu finden war (während bei Jodabspaltung das an das Alkali des Körpers festgebundene Jod im Harn ausgeschieden wird.)

Schliesslich wurde auf eventuelle Heilwirkung direct geprüft, indem künstlich inficirte Wunden etc. mit den betreffenden Körpern behandelt wurden; keiner derselben vermochte die Eiterung aufzuhalten.«

Unter Anderem scheinen mir aus den Arbeiten des Hrn. Dr. Heinz zwei Thatsachen zu folgen, welche für zukünftige Nachforschungen von Interesse sein können. Erstens, dass die Stellung (ortho oder para) des Jods im Jodanisol einen Einfluss hat auf das antiseptische Vermögen und auf den reizenden Charakter des Körpers und zweitens, dass die Einführung eines zweiten Atoms Jod in das Molekül diese Eigenschaften vermindert.

Nach den physiologischen Nachforschungen des Dr. Curchod und Dupraz scheint das *o*-Jodanisol nicht activ auf die tuberkulosen Thiere zu wirken, wenigstens in Einspritzungen angewendet, und verhältnissmässig ist es wenig giftig.

---

[1]) Diese Substanz ist eigentlich dieselbe wie die vorige; Hr. Dr. Heinz hat sie untersucht, bevor ich die Identität der beiden Producte festgestellt habe, und in Wirklichkeit waren die Resultate der physiologischen Untersuchungen dieselben.

Ich will nicht schliessen, ohne meinem Assistenten Dr. H. Kauffmann, welcher die Güte hatte, die Analysen der behandelten Derivate vorzunehmen, meinen Dank auszusprechen.

Genf, März 1896.

179. L. Claisen: Ueber die Einwirkung des Orthoameisenäthers auf Ketonsäureäther, Ketone und Aldehyde.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. März.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich über die Einwirkung des Orthoameisenäthers auf den Acetessigäther berichtet und gezeigt, dass dieselbe in doppelter Weise verlaufen kann. Unter gewissen Bedingungen findet Condensation zu Aethoxymethylen-Acetessigäther statt:

I. $CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + (C_2H_5O)_2CH . OC_2H_5$
$= CH_3 . CO . C\begin{matrix}<\\>\end{matrix}\begin{matrix}CHOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,C_2H_5 . OH;$

unter anderen Bedingungen wird das *o*-Aethylderivat des Acetessigäthers, der schon durch Friedrich's Untersuchungen[2]) bekannte Aethoxycrotonsäureäther, gebildet:

II. $CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + (C_2H_5O)_2CH . OC_2H_5$
$= CH_3 . C(OC_2H_5) : CH . COOC_2H_5 + OCH . OC_2H_5$
$+ C_2H_5 . OH.$

Aus dem Aethoxycrotonsäureäther kann durch Verseifung leicht die freie Säure, $CH_3 . C(OC_2H_5) : CH . COOH$, und aus dieser durch Abspaltung von Kohlensäure der Aethyläther des Isoacetons, $CH_3 . C(OC_2H_5) : CH_2$, (Siedep. 62°) gewonnen werden.

Die durch Gleichung II ausgedrückte Reaction habe ich nun noch auf einige andere Ketonsäureäther angewandt. Acetondicarbonsäureäther liefert sehr glatt das entsprechende *o*-Aethylderivat $COOC_2H_5 . CH : C(OC_2H_5) . CH_2 . COOC_2H_5$ (farbloses, in Alkalien unlösliches Oel vom Siedepunkt 146—147° bei 11 mm); durch Verseifung entsteht daraus die krystallinische, unscharf und unter Kohlensäureentwicklung bei 182—183° schmelzende *o*-Aethylacetondicarbonsäure, $COOH . CH : C(OC_2H_5) . CH_2 . COOH$. — Aus Benzoylessigäther wurden die folgenden Verbindungen dargestellt:

[1]) Diese Berichte 26, 2729. [2]) Ann. d. Chem. 219. 333.

1. *o*-Aethyl-Benzoylessigäther, $C_6H_5 . C(OC_2H_5) : CH . COOC_2H_5$. Oelig, in Alkalien unlöslich, Siedep. 171—173° bei 17 mm.

2. *o*-Aethyl-Benzoylessigsäure, $C_6H_5 . C(OC_2H_5) : CH . COOH$; krystallinisch, in Wasser wenig löslich; schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 162°.

3. Aethyläther des Isoacetophenons, $C_6H_5 . C(OC_2H_5) = CH_2$. Oelig; Siedepunkt 209 — 210°; specifisches Gewicht 0.973 bei 15°.

Die Umwandlung der Ketonsäureäther in die *o*-Aethylderivate verläuft äusserst glatt; bequem kann 1 k Acetessigäther in einem Tage in annähernd die gleiche Menge Aethoxycrotonsäureäther verwandelt werden. Was nun den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction betrifft, so hat sich derselbe durch die Beobachtung klarstellen lassen, dass dem Aethoxycrotonsäureäther, *ehe man ihn destillirt*, reichliche Mengen von β-Diäthoxybuttersäureäther, $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CH_2 . COOC_2H_5$, beigemengt sind. Durch Innehaltung gewisser Bedingungen, Operiren bei niedriger Temperatur usw. kann man es leicht erzielen, dass fast nur der letztere Aether entsteht. Der primäre Vorgang bei der Einwirkung des Orthoameisenäthers auf den Acetessigäther besteht also in einem Austausch des Ketonsauerstoffs gegen 2 Aethoxylreste, sodass einerseits Diäthoxybuttersäureäther und andererseits Ameisenäther gebildet wird:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + (C_2H_5O)_2CH . OC_2H_5 = CH_3 . C(OC_2H_5)_2CH_2 . COOC_2H_5 + OCH . OC_2H_5;$$

secundär, d. h. bei der nachfolgenden Destillation, wird der Diäthoxybuttersäureäther dann in Alkohol und Aethoxycrotonsäureäther zerlegt:

$$CH_3 . C(OC_2H_5)_2CH_2 . COOC_2H_5 = CH_3 . C(OC_2H_5) : CH . COOC_2H_5 + C_2H_5 . OH.$$

Den zahlreichen Widerlegungen der Nef'schen Ansicht über die Constitution des Acetessigäthers gesellt sich damit eine neue und kaum zu erschütternde zu. Curtiss[1]) hat zwar versucht, meine Beobachtungen im Sinne der Nef'schen Acetessigätherformel zu deuten, indem er in der Reaction nichts anderes erblicken will als eine einfache Aetherification von $CH_3 . C(OH) : CH . COOC_2H_5$ zu $CH_3 . C(OC_2H_5) : CH . COOC_2H_5$. Aus dem Vorstehenden wird er indessen entnehmen, dass diese Erklärung des Vorganges mit den Thatsachen in Widerspruch steht und demnach nicht richtig sein kann.

Wie der Diäthoxybuttersäureäther beim Destilliren in Alkohol und Aethoxycrotonsäureäther zerfällt, so kann er aus dem letzteren durch Addition von Alkohol auch wieder zurückerhalten werden. Die-

[1]) Curtiss, Americ. Chem. Journ. 17, 437.

Fähigkeit des Alkohols, sich an Kohlenstoffdoppelbindungen anzulagern, habe ich zuerst bei meinen Untersuchungen (1883) über den Benzalmalonsäureäther[1]) wahrgenommen, indem bei der Verseifung dieses Aethers statt des benzalmalonsauren Kaliums das Kaliumsalz der Aethoxybenzylmalonsäure entstand. Die Anlagerung von Alkohol an den Aethoxycrotonsäureäther erfolgt leicht, zum Theil schon in der Kälte, beim Auflösen des Aethers in alkoholischem Natriumäthylat:

$$CH_3 . C(OC_2H_5) : CH . COOC_2H_5 + C_2H_5\overset{\cdot\cdot}{O}Na = CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CHNa . COOC_2 . H_5.$$

Durch Zufügen von Eisessig zu der Mischung kann man den Diäthoxybuttersäureäther in Freiheit setzen und durch Ausfrieren von dem festen Aethoxycrotonsäureäther trennen.

Durch Verseifen des Diäthoxybuttersäureäthers mit alkoholischem Natron erhält man das schön krystallisirende Natriumsalz, $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CH_2 . COONa$ und aus diesem die syrupöse und wenig beständige freie Diäthoxybuttersäure. Unterwirft man die letztere der Destillation, so zerfällt sie in Kohlensäure und das dem Acetal entsprechende Derivat des Acetons, $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CH_3$, (campherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 114°):

$$CH_3 . C(OC_2H_5)_2CH_2 . COOC_2H_5 = CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CH_3 + CO_2.$$

Körper der letzteren Art scheinen bis jetzt noch nicht erhalten worden sein; meines Wissens sind nur die correspondirenden Thioderivate, die Mercaptole, bekannt.

Viel bequemer und einfacher kann die letzterwähnte Verbindung direct aus Aceton durch Behandlung mit Orthoameisenäther gewonnen werden.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix} + (C_2H_5O)_2CH . OC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ C(OC_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix} + OCH . OC_2H_5.$$

Auf alle Ketone scheint aber dieses Verfahren nicht anwendbar zu sein; wenigsten hat es mir nicht glücken wollen, aus dem Benzophenon die entsprechende Verbindung $C_6H_5 . C(OC_2H_5)_2 . C_6H_5$ zu erhalten.

Sehr leicht wirkt Orthoameisenäther auf die Aldehyde ein, dieselben in die Acetale umwandelnd:

$$R . CHO + (C_2H_5O)_2CH . OC_2H_5 = R . CH(OC_2H_5)_2 + OCH . OC_2H_5.$$

[1]) Ann. d. Chem. 218, 141.

Für die Fettreihe hat diese Beobachtung keine praktische Bedeutung, da hier die Acetale leicht nach dem gewöhnlichen Verfahren (mittels der Alkohole) gewinnbar sind. Von Werth ist sie dagegen für die aromatischen Aldehyde, deren Acetale bisher nur auf umständlichem und ziemlich mühsamem Wege erhalten werden konnten. Erprobt wurde das neue Verfahren zunächst am Benzaldehyd, welcher mit Orthoameisenäther behandelt ziemlich die berechnete Menge von dem Acetal $C_6H_5.CH(OC_2H_5)_2$ ergab; ebenso leicht konnte aus Furfurol das Diäthylacetal, $(C_4H_3O).CH(OC_2H_5)_2$ (Oel vom Siedepunkt 187—190°) erhalten werden.

Ausführlicheres über die hier angedeuteten Reactionen, bei deren Ausarbeitung ich von Hrn. Dr. Thomas in trefflichster Weise unterstützt wurde, soll demnächst an anderer Stelle mitgetheilt werden.

180. R. F. Weinland und O. Rumpf: Ueber Sulfoxyarsenate.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 26. März.)

Mit der Untersuchung der Sulfoxyarsenate beschäftigt, möchten wir die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse kurz mittheilen.

Mit Ausnahme der von Bouquet und Cloëz[1]) angegebenen Darstellungsweise des primären Kaliummonosulfoxyarsenates durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dikaliumarsenat, sowie der von Mc. Cay[2]) beobachteten Bildungsweise der Monosulfoxyarsensäure bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schwach salzsaure Arsensäurelösungen, ferner der von Preis[3]) entdeckten Bildungsweise des tertiären Natriumdisulfoxyarsenates durch Erhitzen von Natriumsulfarsenat mit Natronlauge, sind die anderen Darstellungsmethoden auf mehr oder weniger undurchsichtige Reactionen gegründet, so diejenige des primären Kaliummonosulfoxyarsenates beim Kochen von Arsentrisulfid mit Kaliumcarbonatlösung oder bei der Auflösung von Arsenpentasulfid in Kaliumarsenatlösung nach Nilson[4]), ferner diejenige des Natriumtrisulfoxydiarsenates, $As_2O_5S_3Na_6$, durch Erhitzen von Natriumhydroxyd mit Arsenbisulfid, wobei sich gleichzeitig Arsen abscheidet, nach Geuther[5]), und schliesslich die Bildungsweise von tertiärem und secundärem Natriummonosulfoxyarsenat, tertiärem Natriumdisulfoxy-

[1]) Ann. Chim. Phys. 18, 44. 1845.
[2]) Americ. Chem. Journ. 10, 459; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, 632.
[3]) Ann. d. Chem. 257, 185. [4]) Journ. prakt. Chem. (2) 14, 21 u. 155.
[5]) Ann. d. Chem. 240, 223.

arsenat, Natriumpentasulfoxytetraarsenat, $As_4S_5O_{11}Na_{12}$, nebeneinander und gleichzeitig mit Natriumarsenat und Natriumsulfarsenat beim Erhitzen von Arsentrioxyd (1 Mol.) mit einer Lösung von Natriummonosulfid (2 Mol.) nach Preis (l. c.). Einige Selenoxyarsenate wurden von Clever und Muthmann[1]), sowie von Szarvasy[2]) durch Auflösen von Arsenpentaselenid in Kalium- bezw. Natriumhydroxydlösung erhalten.

Wir suchten durch Darstellung dieser Körper auf einfacherem Wege diese Reactionen klarzustellen.

Es gelang das von Preis, wie oben angegeben, zuerst erhaltene tertiäre Natriummonosulfoxyarsenat, sowie das entsprechende noch unbekannte Kalium- und Ammoniumsalz durch directe Anlagerung von Schwefel an die Orthoarsenite darzustellen.

Zur Bereitung des Natriumsalzes kocht man die mässig concentrirte Natriumarsenitlösung mit der berechneten Menge präcipitirten, in Wasser aufgeschlämmten Schwefels etwa eine halbe Stunde lang, filtrirt von einer kleinen Menge ungelösten Schwefels ab und verdampft eventuell, worauf beim Erkalten das Salz in fast quantitativer Ausbeute in schönen, wohl ausgebildeten, zum Theil gut begrenzten, anscheinend monoklinen Prismen auskrystallisirt.

Analyse: Ber. für: $AsO_3SNa_3 . 12H_2O$:

Procente: As 17.05, S 7.28, Na 15.70, H_2O 49.07.

Gef. » » 17.03, » 7.12, » 15.52, » 48.86.

Beim Kaliumsalz verfährt man ebenso, aber man bringt es wegen seiner grossen Hygroskopicität nur im Vacuumexsiccator zur Krystallisation. Es bildet farblose, glänzende Blättchen. Die Ergebnisse der Analysen zeigten indessen, dass es nicht rein war; die dickflüssige Mutterlauge wurde offenbar durch das Aufstreichen des Krystallbreies auf Thon nicht vollständig von den Krystallen beseitigt. Das Verhalten des Salzes beim Erhitzen mit Säuren (Bildung von arseniger Säure und Schwefelabscheidung) sowie die Bildung des primären, gut charakterisirten Monosulfoxyarsenates daraus beweisen indessen, dass die gesuchte Verbindung vorliegt.

Beim Ammoniumsalz ist es nöthig, den Schwefel in der Ammoniumarsenitlösung unter Druck im Wasserbad zu lösen; hierbei bilden sich jedoch gleichzeitig Sulfarsenat und Arsenat, von denen das Salz nur durch fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol getrennt werden kann. Die Ausbeute an reinem, arsenatfreiem Salz ist in Folge dessen gering.

Es bildet kleine, farblose, seidenglänzende Blättchen und zersetzt sich rasch an der Luft durch Ammoniakverlust.

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 10, 117.

[2]) Diese Berichte 1895, 2654.

Analyse: Ber. für $AsO_3S(NH_4)_3 . 3H_2O$.

Procente: As 28.52, S 12.17, NH_4 20.57.

Gef. » » 29.23, » 12.04, » 19.66.

Dieses Salz zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in der für die freie Säure charakteristischen, von Mc. Cay untersuchten Weise, nämlich unter Ammoniakverlust in arsenige Säure und Schwefel.

Ebenso leicht wie Schwefel, addirt sich auch Selen, wie wir am Natriumsalz feststellten, an Orthoarsenite. Man erhält so das von Szarvasy durch Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentaselenid neben Natriumselenarsenat dargestellte tertiäre Natriummonoselenoxyarsenat, welches dieser nur unter Schwierigkeiten von dem ersteren trennen konnte, auf einfache Weise und in mit dem Schwefelsalz durchaus übereinstimmender Form. Die von Szarvasy betonte grosse Zersetzlichkeit an der Luft und in wässriger Lösung zeigte unser Salz nicht.

Analyse: Ber. für $AsO_3SeNa_3 . 12H_2O$.

Procente: As 15.41, Se 16.22.

Gef. » » 15.23, » 16.43.

Auch Tellur löst sich in sehr concentrirter Natriumorthoarsenitlösung in der Siedehitze zu einer rothen Flüssigkeit, die im Vacuumexsiccator zu einem Krystallbrei erstarrt; durch Aufstreichen auf Thon befreit man den krystallinischen Körper von der rothen Mutterlauge. Er bildet dann gelbliche, prismatische Kryställchen, die auch von sehr wenig Wasser (der Luftfeuchtigkeit) unter Tellurabscheidung zersetzt werden. Wir konnten den Körper deshalb nicht umkrystallisiren. Die Analyse führte nicht zu einer dem Selen- und Schwefelsalz analogen Formel; es ergab sich das Verhältniss:

$$As : Te : Na = 4.18 : 1 : 12.11,$$

was einem Tetraarsenat, in dem 1 Atom Sauerstoff durch Tellur ersetzt ist, $As_4O_{15}TeNa_{12}$, entsprechen würde. Die Einheitlichkeit des Körpers erscheint hiernach noch fraglich; weitere Untersuchungen werden ergeben müssen, ob er ein Gemenge von Natriummonotelluroxyarsenat mit Natriumarsenat oder möglicherweise ein solches eines durch die Einwirkung des Tellurs auf das Natriumhydroxyd neben Tellurkalium gebildeten Tellurites mit einem Arsenit vorstellt. Die Art der Zersetzung des Körpers durch kaltes Wasser, welche das Selensalz in geringerem Maasse, die freie Monosulfoxyarsensäure beim Kochen zeigen, spricht indessen dafür, dass er zu dieser Klasse von Verbindungen gehört. Da Tellurarsenate bis jetzt nicht bekannt sind, würde durch die Existenz des Salzes ein neues Moment für die Zugehörigkeit des Tellurs zur Schwefelgruppe beigebracht sein.

Wir hatten das Natriummonosulfoxyarsenat zunächst durch Anlagerung von in Natriumsulfhydrat gelöstem Schwefel an das Arsenit dargestellt; so zeigte es mehr langnadelige Form und schönen

Seidenglanz. Aber es bildete sich auf diese Weise nie allein, sondern immer in Begleitung mit anderen, schwefelreicheren Sulfoxyarsenaten, die, wie wir vermuthen, Gemenge des Monosulfoxyarsenates mit Disulfoxyarsenat sind, und zwar wächst deren Menge mit der Zunahme des zum Lösen des Schwefels angewandten Sulfhydrates. Am geeignetsten ist das der Gleichung:

$$3\,AsO_3Na_3 + Na_2S_4 = 3\,AsO_3SNa_3 + Na_2S$$

entsprechende Verhältniss. Man trennt das Salz von seinen Begleitern durch Zusatz von Alkohol zu der erwärmten, wässrigen Lösung bis zur eben verschwindenden Trübung.

Analyse: Ber. Procente: S 7.28.
Gef. » » 7.31 (Mittel aus 2 Analysen).

Werden der Gleichung:

$$Na_3AsO_3 + Na_2S_2 = AsO_3SNa_3 + Na_2S$$

entsprechende Mengen genommen, so entsteht vorwiegend Disulfoxyarsenat (s. unten).

Die secundären und primären Monosulfoxyarsenate entstehen, wie wir beim Natrium nachgewiesen haben, nicht durch directe Anlagerung von Schwefel an die betreffenden Arsenite; es bilden sich beim Kochen ihrer Lösungen mit Schwefel vielmehr hauptsächlich tertiäres und secundäres Natriumarsenat neben Natriumsulfid und Sulfarseniten. Durch Einwirkung von Säuren auf die tertiären Salze entstehen sie zwar, aber meist nicht ohne theilweise Zersetzung (namentlich beim Abdampfen), und ausserdem lassen sich die Salze nicht von einander trennen. Durch Anwendung von Salicylsäure, deren Alkalimetallsalze aus dem trockenen Salzgemisch durch Behandlung mit Alkohol entfernt werden können, gelang es, das von Bouquet und Cloëz entdeckte primäre *Kaliummonosulfoxyarsenat* in guter Ausbeute darzustellen.

Analyse: Ber. für AsO_3SKH_2.
Procente: S 16.33.
Gef. » » 16.34.

Das tertiäre Natriumsalz zersetzte sich beim Abdampfen mit der für primäres Salz berechneten Menge Salzsäure vollständig. Beim Versuch, das secundäre Kaliumsalz aus dem tertiären auf die gleiche Weise darzustellen, erhielten wir eine kleine Menge des primären; die Bildung des secundären aus dem primären beobachteten wir dagegen beim Auflösen des letzteren in Kalilauge, konnten es aber wegen seiner hygroskopischen Beschaffenheit noch nicht analysenrein erhalten.

Das von Preis aus dem, wie oben angegeben, entstehenden Salzgemenge isolirte, sowie durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Natriumsulfarsenat dargestellte tertiäre Natriumdisulfoxyarsenat

$$AsO_2S_2Na_3 . 10\,H_2O,$$

erhielten wir bei verschiedenen Reactionen; so bildet es sich, allerdings neben Sulfarsenat, durch Addition von Natriumdisulfid an Natriummetaarsenit nach

$$AsO_2Na + Na_2S_2 = AsO_2S_2Na_3;$$

ferner wie bereits oben angegeben, durch Einwirkung von Natriumdisulfid (1 Mol.) auf Natriumorthoarsenit (1 Mol.), wobei, wie es scheint, das zunächst gebildete Monosulfoxyarsenat durch das Natriumdisulfid noch weiter geschwefelt wird.

Analyse: Ber. Procente: S 15.26.
Gef. » » 14.76.

Thatsächlich gelingt es auch Monosulfoxyarsenat durch Erhitzen mit Natriumdisulfidlösung in Disulfoxyarsenat zu verwandeln; allerdings bildet sich dabei auch Sulfarsenat. Schliesslich erhielten wir es, wieder neben Sulfarsenat, bei dem Versuch ein Natriumtrisulfoxyarsenat durch Einwirkung von Natriumpolysulfid auf Arsenoxysulfür (durch Zusammenschmelzen von Arsentrioxyd mit Arsentrisulfid bereitet) entsprechend der Gleichung:

$$As_2O_2S + Na_6S_5 = 2\,AsOS_3Na_3$$

darzustellen.

Analyse: Ber. Proc.: S 15.26.
Gef. » » 15.51.

Dieses Trisulfoxyarsenat suchten wir auch auf andere Weise darzustellen, aber bis jetzt ohne Erfolg. So liess sich eine Oxydation des Natriumorthosulfarsenites mit den schwächeren alkalischen Oxydationsmitteln nicht ausführen und ebensowenig gelang es im Natriumsulfarsenat ein Schwefelatom gegen Sauerstoff auszutauschen durch Einwirkung von Natriumhydroxydlösung; dabei werden stets zwei Schwefelatome ausgetauscht und der Rest des Sulfarsenates bleibt unverändert.

Mit weiteren Versuchen hierüber, sowie mit solchen über andere Bildungsweisen der Monosulfoxyarsenate und der übrigen von uns noch nicht erhaltenen Sulfoxyarsenate, ferner mit der Untersuchung des Verhaltens dieser Körper gegen Jod sind wir noch beschäftigt. Ausserdem lassen sich voraussichtlich mit Hülfe der aufgefundenen Reactionen Arsenate darstellen, die gleichzeitig Schwefel, Selen und Sauerstoff enthalten, und aus deren Verhalten die noch zweifelhafte Constitution der Sulfoxyarsenate — es handelt sich beispielsweise bei den Monosulfoxyarsenaten darum, ob ein Hydroxylsauerstoffatom oder das mit beiden Affinitäten an das Arsen gebundene Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist — möglicherweise bestimmt werden könnte.

München, den 23. März 1896.

181. J. Herzig: Ueber das Luteolin.

(Eingegangen am 2. April.)

Aus einem Bericht über die Sitzung der Chemical Society in London vom 6. Februar l. J. ersah ich, dass Hr. A. G. Perkin einen Vortrag über Luteolin gehalten hat. Auf mein Ersuchen hat Hr. Perkin in liebenswürdigster Weise mir den Correcturbogen seiner Abhandlung[1]) gesendet, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

Da ich seit einiger Zeit mich mit demselben Gegenstand beschäftige, so veranlasst mich die Publication von Perkin zu folgenden Bemerkungen.

Wenn die letzte, von Hlasiwetz und Pfaundler aufgestellte Formel des Luteolins die richtige wäre, so müsste dasselbe entweder identisch oder isomer mit Fisetin, $C_{15}H_{10}O_6$, sein. Es war daher nur natürlich, dass ich unmittelbar nach dem Fisetin das Studium des Luteolins in Angriff nahm. Ein Versuch mit dem Acetylproduct zeigte mir, dass von einer Identität beider Körper nicht die Rede sein kann. Acetylluteolin schmilzt bei 223—226° (Perkin 213—215°), während der Schmelzpunkt des Acetylfisetins bei 196—199° liegt. Die Analyse des Acetylluteolins zeigte aber, dass es dieselben Zahlen liefert, wie das Tetraacetylfisetin, so dass an die Möglichkeit einer Isomerie gedacht werden musste. (Gef. 60.47 C, 4.06 H Ber. 60.79 C, 3.96 H.) Das gleiche Resultat erhielt auch Perkin.

Die Alkylderivate konnte ich aus Mangel an Material nicht absolut weiss erhalten und doch müssten sie weiss sein, wenn sie Tetraalkylderivate wären. Dieser Widerspruch findet sich auch in der Arbeit von Perkin nicht aufgeklärt. Wenn wir es mit einem dem Fisetin nahe stehenden Körper zu thun haben, so müssen nach unseren bisherigen Erfahrungen die Tetraalkylderivate weiss sein. Sind sie aber noch gelb, dann könnten es nur Trialkylderivate sein, welche weisse Trialkylacetylderivate liefern werden.

Der Kernpunkt der Frage liegt aber, wie auch Perkin richtig erkannt hat, in dem Studium der Zersetzungsproducte mit Alkalien. Aelteren Angaben zufolge sollen dabei Protocatechusäure und Phloroglucin entstehen. Perkin hat den Versuch wiederholt, mit Sicherheit Protocatechusäure nachgewiesen und weiterhin gezeigt, dass daneben ein Körper erhalten wird, dessen Schmelzpunkt bei 210° liegt. Er hält diesen Körper nicht für Phloroglucin, weil er keine Färbung mit Eisenchlorid lieferte. Ich hatte den Versuch mit geringen Mengen zweimal gemacht und kann nur sagen, dass in beiden Fällen das Reactionsproduct nach Abscheidung der Protocatechusäure sehr deutlich und intensiv die charakteristische Spahnreaction des Phloroglucins

[1]) Sie wird im März-Heft der Transact. der Chemic. Soc. erscheinen.

liefert. Berücksichtigt man den Umstand, dass Eisenchlorid kein empfindliches Reagens auf Phloroglucin ist, so kann man aus den Beobachtungen von Perkin und meinen Erfahrungen den Schluss ziehen, dass hier wahrscheinlich doch eine Zersetzung in Protocatechusäure und Phloroglucin vorliegt.

Würde sich dies in Zukunft durch exacte Beweise stützen lassen, so müsste dieser Umstand dahin gedeutet werden, dass das Luteolin gar nicht in der nahen Beziehung zum Fisetin steht, wie es nach der Formel $C_{15}H_{10}O_6$ den Anschein hat[1]). Diese Formel für das Luteolin vorausgesetzt, könnte dasselbe dann weit eher mit dem Chrysin in Relation gebracht werden.

Die Verhältnisse liegen hier übrigens ganz ähnlich wie beim Morin. Ich habe seinerzeit schon erwähnt[2]), dass die Frage nach der Constitution des Morins jetzt nahezu identisch ist mit der Frage, ob demselben die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ oder $C_{13}H_{10}O_6$ zukomme. Seither ist die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ durch die Untersuchungen von Perkin[3]) sehr wahrscheinlich geworden. Auch die Wahrscheinlichkeit der Formel $C_{15}H_{10}O_6$ für das Luteolin ist durch die Darstellung des Hydrochlorids und Hydrobromids von Perkin[4]) wesentlich erhöht worden. Es wird sich also nur noch darum handeln, weitere Beweise für die Formeln und zugleich für die Zusammengehörigkeit dieser Körper mit der Quercetingruppe zu sammeln.

Durch das genaue Studium der Alkylderivate und deren Zersetzungsproducte hoffe ich die Constitution beider Körper in nicht zu ferner Zeit vollkommen aufklären zu können.

---

[1]) Zur Vermeidung von Missverständnissen möchte ich noch Folgendes bemerken. Beim Fisetin lag seinerzeit ein ähnlicher und doch wieder verschiedener Fall vor. Die Aehnlichkeit bestand darin, dass auch dort, beim Fisetin, bei der Einwirkung von Alkalien das Auftreten von Protocatechusäure und Phloroglucin constatirt war. Die Verschiedenheit beider Fälle documentirt sich darin, dass beim Fisetin das Phloroglucin erst in der Kalischmelze auftritt, während dies beim Luteolin schon bei der Einwirkung von concentrirten wässrigen Lösungen der Alkalien der Fall ist. Die Zersetzung des Fisetins mit wässrigen alkalischen Lösungen liefert aber, wie ich nachgewiesen habe, nicht Phloroglucin sondern Resorcin. Das Phloroglucin entsteht daher beim Fisetin in der Schmelze aus dem primären Resorcin, beim Luteolin aber müsste der Phloroglucinrest, wenn überhaupt, so doch präformirt vorhanden sein.

[2]) Monatshefte für Chemie 15, S. 683.

[3]) Transact. of the Chemic. Society 1895, 649.

[4]) l. c.

182. P. van Romburgh: Ueber die Nitrirung von Dimethyl-*p*-toluidin.

(Eingegangen am 30. März.)

Im 18. Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte findet sich in einer Abhandlung des Hrn. Joh. Pinnow über Derivate des Dimethyl-*p*-toluidins auf S. 3044 folgender Satz: »Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimetyl-*p*-toluidin in Eisessig konnte entgegen van Romburgh's Angaben[1]) kein einheitliches Product gewonnen werden«.

In meiner citirten Abhandlung ist aber von Einwirkung der Salpetersäure in Eisessig nicht die Rede, denn ich habe die Base entweder mit Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. direct, oder nach vorheriger Lösung im doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure nitrirt. In beiden Fällen bekommt man das gesuchte Dinitrotolylmethylnitramin sofort rein.

Inzwischen habe ich mich nun davon überzeugt, dass man, entgegen Pinnow's Angaben, bei der Nitrirung einer Lösung der Base in Essigsäure, ebenfalls mit grösster Leichtigkeit ein einheitliches Product bekommt und zwar dasselbe wie oben. Löst man z. B. 5 ccm Dimethyl-*p*-toluidin in 5 oder selbst 15 ccm Eisessig und giesst diese Lösung in kleinen Portionen in 50 ccm Salpetersäure von 1.48 spec. Gew., die man in Wasser stellt, so färbt sich die Mischung roth, und wenn man am Ende die Temperatur ein wenig steigen lässt, so tritt unter Entwicklung von rothen Dämpfen eine heftige Reaction ein. Man kocht die Flüssigkeit, nöthigenfalls unter Zusatz von kleinen Quantitäten Salpetersäure, bis sie fast gelb geworden ist und keine rothen Dämpfe mehr entwickelt. Beim Abkühlen krystallisirt das Nitramin in blassgelben Krystallen aus, deren Quantität durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zunimmt. Der Schmelzpunkt des Rohproducts, dessen Gewicht 7 Gramm betrug, lag bei 138°. Wie ich vor vielen Jahren[2]) gezeigt habe, wird in den von mir entdeckten nitrirten aromatischen Nitraminen durch Kochen mit Phenol die an Stickstoff gebundene Nitrogruppe durch Wasserstoff substituirt[3]).

Kocht man das bei 138° schmelzende Dinitro-*p*-tolylmethylnitramin mit wenig Phenol und verdünnt man nachher die dunkelrothe Lösung mit

---

[1]) Rec. trav. chim. d. Pays-Bas 8, 404.

[2]) Rec. trav. chim. d. Pays-Bas 5. 241.

[3]) Hierdurch erklärt es sich vielleicht, dass man unter Umständen (nämlich wenn man das Nitramin erst mit Phenol erhitzt, oder bei Zusatz von Schwefelsäure die Lösung sich erhitzen lässt) die Liebermann'sche Reaction bekommen kann. Die Farbe ist aber gewöhnlich nicht rein blau, sondern mehr grünlich.

Alkohol, so ist es ein Leichtes, das von Gattermann[1]) beschriebene, rothe, bei 129° schmelzende Dinitro-*p*-methyltoluidin in reinem Zustande abzuscheiden. Auch zeigte ich früher[2]), dass man die hochnitrirten aromatischen secundären Amine nach Lösung in gewöhnlicher Salpetersäure von 1.34 spec. Gew. durch einen Strom Salpetrigsäuregas in die correspondirenden Nitrosamine überführen kann. Noch bequemer gelang mir die Darstellung des ebenfalls von Gattermann (loc. cit.) beschriebenen Dinitro-*p*-tolylmethylnitrosamins durch Eintragen von Natriumnitrit in die salpetersaure Lösung von Dinitromethyltoluidin.

Kocht man das Nitrosamin mit starker Salpetersäure (1.48 spec. Gew.), so wird die Nitrosogruppe durch die Nitrogruppe substituirt. Siedendes Phenol substituirt die Nitrosogruppe durch Wasserstoff. Wenn man bei der Darstellung der hoch nitrirten aromatischen Nitramine keine concentrirte Salpetersäure anwendet, oder wenn während der Reaction die Säure verdünnter geworden ist, kann man, wie ich dies in der von Hrn. Pinnow citirten Abhandlung schon betonte, Gemische von Nitraminen und Nitrosaminen bekommen.

Dadurch erklärt sich wahrscheinlich auch, warum es Hrn. Pinnow früher[3]) nicht gelang, bei der Nitrirung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan das von mir beschriebene Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan in reinem Zustande zu bekommen. Bei dieser Reaction werden zwar auch, wie ich dies bei der Nitrirung von Tetramethyldiamidobenzophenon fand, Nitroderivate von Methylanilin gebildet, man kann diese aber ziemlich leicht entfernen.

Buitenzorg (Java); Agriculturchem. Laborat. des bot. Gartens.

---

183. S. Ruhemann: Einige Beobachtungen in der Pyrazolonreihe.

(Eingegangen am 2. April.)

Nachdem nunmehr durch die kürzlich erschienene Arbeit von Knorr[4]) die durch die falschen Beobachtungen von Rothenburg's hervorgerufene Verwirrung in dem Pyrazolongebiete beseitigt worden ist, möchte ich im Anschluss an meine Untersuchungen über die Verbindungen jener Gruppe noch über einige Versuche berichten.

Zur Gewinnung des Pyrazolons und des 1-Phenyl-5-pyrazolons diente der aus Chloroform und Natriummalonsäureester entstehende Dicarboxyglutaconsäureester. Der Gedanke lag nahe, die Darstellung der Homologen des lezteren Esters aus den alkylirten Derivaten des

---

[1]) Diese Berichte 18, 1487.
[2]) Compt. rend. 113, 508.
[3]) Diese Berichte 27, 3164.
[4]) Diese Berichte 29, 249.

Chloroforms zu versuchen und jene in gleicher Richtung zu studiren. Versuche in diesem Sinne wurden hauptsächlich mit dem Methylchloroform angestellt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dasselbe auf den Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung weder bei mehrstündigem Digeriren auf dem Wasserbade, noch beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° einwirkt. Ein Theil des Methylchloroforms bleibt unverändert und geht bei der Destillation des Alkohols mit über, während der andere wahrscheinlich in Essigsäure umgewandelt wird. Aus dem nach Entfernung des Alkohols verbleibenden Rückstande konnte nur Aethylmalonat und Malonsäure isolirt werden. Das Ergebniss dieses Versuches führt zu der Annahme, dass auch die Homologen des Methylchloroforms mit dem Natriummalonsäureester nicht reagiren werden.

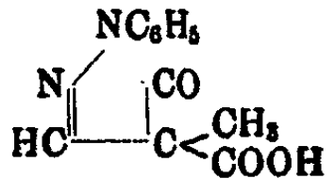
Um zu prüfen, ob Verbindungen, in welchen der Wasserstoff des Chloroforms durch Säuregruppen ersetzt ist, mit dem Natriummalonsäureester Glutaconsäurederivate bilden, wurde ein Versuch mit dem Trichloressigester angestellt. Derselbe wirkt auf die alkoholische Lösung der Mischung von Natriumäthylat und Malonsäureester ebenso lebhaft, wie Chloroform. Es tritt auch hier Gelbfärbung ein, und aus dem alkoholischen Filtrate scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab; allein dieselben sind nichts anderes, als der Natriumdicarboxyglutaconsäureester. Die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt ergab bei der Analyse:

Analyse: Berechnet für $C_{15}H_{21}NaO_8$.

Procente: Na 6.50.

Gef. » » 6.29, 6.40.

Wie früher[1]) mitgetheilt wurde, unterscheidet sich die Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure,

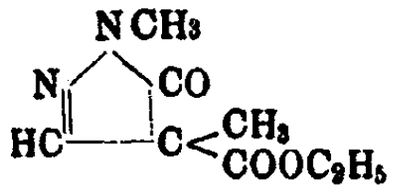


sowohl von der Pyrazolon-4-carbonsäure, als auch von dem entsprechenden phenylirten Derivate durch ihre weit grössere Beständigkeit. Während die letzteren bereits bei niedriger Temperatur Kohlensäure abspalten, zersetzt sich jene erst bei 189°. Ebenso stabil ist die 1.4-Dimethylpyrazolon-4-carbonsäure. Wie bereits erwähnt[2]), wird auf Zusatz von Silbernitrat zu der schwach ammoniakalischen Lösung des Pyrazolon-4-carbonsäureesters ein gelatinöses Silbersalz gefällt (Reduction tritt erst beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung ein), aus welchem durch Einwirkung von Methyljodid

[1]) Ruhemann und Morrell, Diese Berichte 28, 987.

[2]) Ruhemann, Diese Berichte 27, 1658.

der bei 88—89° schmelzende Dimethylpyrazoloncarbonsäureester entsteht, dem die Constitution:



zuzuertheilen ist. Der Ester wird von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen, durch zweistündiges Erhitzen mit 50-procentiger Kalilauge wird er hydrolysirt. Beim Uebersättigen der erkalteten alkalischen Lösung mit Salzsäure wird die Dimethylpyrazoloncarbonsäure krystallinisch gefällt. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht jedoch in heissem und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 222° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2O_3$.

Procente: C 46.15, H 5.12, N 17.94.

Gef. » » 45.85, » 5.15, » 18.20, 17.97.

Die Säure wird ziemlich leicht von Alkohol aufgenommen; ihre mit Ammoniak neutralisirte wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Kupfersulfat einen weisslich-grünen Niederschlag und mit Silbernitrat ein in heissem Wasser lösliches und in Blättchen krystallisirendes Silbersalz. Mit Eisenchlorid gekocht wird die Lösung der Säure in Wasser roth gefärbt.

Hrn. A. F. Walden, der mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, sage ich für seine Hülfe meinen besten Dank.

Cambridge, Gonville u. Caius College.

Berichtigung.

Jahrgang 29, Heft 5, S. 690, Z. 13 v. o. muss die Gleichung lauten:

$$C_6H_4(OCH_3).CHO\ C_2H_5\ CH\ Br\ CH_3 = C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2.CH_3 + C_2H_5Br.$$

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

Sitzung vom 13. April 1896.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird mit der Maassgabe genehmigt, dass der in der Datumsüberschrift des Protocolls befindliche Druckfehler: »9. März« in »28. März« umzuändern ist.

Desgleichen ist in dem Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung Heft 6, S. 758, Z. 12 v. u. zu setzen: »Unternehmungen« statt »Untersuchungen«.

Der letztere Druckfehler findet sich auch in der auf dem Umschlag der »Berichte« veröffentlichten Tagesordnung zur ausserordentlichen Generalversammlung, und ist dort (§ 2, Al. 1, Z. 7) in demselben Sinne zu berichtigen.

Der Vorsitzende begrüsst darauf das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Hofrath Professor Dr. H. Bunte aus Karlsruhe.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Stade, G., Barbados;
Foucar, G., München;
Metzner, H., Hobohm, K., Knötsch, } Halle a. S;
Rüdel, Dr. Fr., Jena;
Schnell, Dr. L., Wien;
Heberlein, G., Wattwyl;
Balachowsky, Dm., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Hazura, Karl, Bankgasse 3, Wien I (durch R. Wegscheider und J. Herzig);
Spindler, N., Köpnickerstr. 91 II, Berlin SO (durch E. Oehler und B. Kühn);
Jacobi, Dr. F., Sophie-Charlottenstr. 22 II, Charlottenburg (durch N. Schwan und H. Pauly);
Kowalski, Prof. Dr. J. von, Freiburg i. d. Schweiz (durch M. Nencki und A. Bistrzycki);

Bedolow, Fred, Jack Road, Southport, England (durch A. Werner und C. Schall);
Schütz, Dr. Otto, Heischeid b. Denklingen, R.-B. Cöln (durch W. Marckwald und Th. Posner);
Fiquet, Dr., Faculté de Médicine, Labor. de Chimie, Paris (durch F. Tiemann und G. Lemme).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgbn. von F. B. Ahrens. Bd. I, Heft 2: Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten, von Victor Steeger. Stuttgart 1896.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: W. Will.

Mittheilungen.

184. C. Loring Jackson und A. M. Comey: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumkobalticyanid.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche wurden unternommen in der Hoffnung, aus dem Kaliumkobalticyanid Verbindungen herstellen zu können, welche den Nitroprussiden analog wären. Die Aussicht, dieses Ziel zu erreichen, war keine sehr grosse, da Zwenger[1]) Folgendes festgestellt hat: »Beim Kochen (von Kobalticyanwasserstoffsäure) mit Salpetersäure tritt gleichfalls keine Zersetzung ein, und man kann sie selbst auffallender Weise mit rauchender Salpetersäure anhaltend erhitzen, ohne dass dadurch eine Zerstörung eintritt.« Am Anfang unserer Versuche schien es, als ob Zwenger's Ausspruch richtig sei, da eine starke Lösung von Kaliumkobalticyanid beim Kochen mit dem gleichen Volum starker Salpetersäure während der ersten 3 Minuten keine bemerkbare Veränderung erlitt, aber in weniger als 5 Minuten färbte sich die Flüssigkeit roth und diese Farbe nahm bei fortgesetztem Kochen an Intensität zu. Nach Verlauf von ca. 2 Stunden verwandelte sich die dunkelrothe

[1]) Ann. d. Chem. 62, 161.

Lösung plötzlich in eine halbfeste gelatinöse Masse. Um diese zu reinigen, wurde sie mit etwas mehr Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Zerkleinern der gelatinösen Stücke so vollständig als möglich, mit einer grossen Menge Wasser ausgewaschen. Alles Kobalt war im Wesentlichen in dem Niederschlag enthalten, das Filtrat hielt Salpeter, Salpetersäure und Blausäure gelöst.

Die unlösliche, gelatinöse Masse wurde im Vacuum getrocknet, wobei ihre rothe Farbe in Graugrün überging, wenn sie aber wieder der Luft ausgesetzt wurde, so absorbirte sie rasch wieder Wasser und nahm wieder die rothe Färbung an. Die Analysen von Präparaten von 4 verschiedenen Darstellungen ergaben die folgenden Resultate:

Analyse: Ber. für $KH_2Co_3(CN)_{11}, H_2O$.

Procente:	N 7.49,			Co 33.90,			C 25.28,	
Gef.	»	» 7.47,	7.34, 7.31,	»	33.94,	34.24, 34.24,	»	25.21, 25.24,

H 0.77.
» 0.80, 0.88.

Eigenthümlich ist das Verhalten der Substanz gegen Wasser. Das rohe Product erwies sich als unlöslich sowohl in heissem als in kaltem Wasser, wenn aber die Verunreinigungen ausgewaschen waren, so zeigte sich, dass der rohe gelatinöse Niederschlag in einer kleinen Menge Wasser von 60° langsam aufgelöst werden konnte. Beim Eindampfen dieser Lösung zur Trockne scheidet sich nichts aus, bis das Wasser entfernt ist. Man erhält schliesslich einen braunrothen Firniss, welcher beim Behandeln mit Wasser in ein rothes Pulver zerfällt, das in kaltem Wasser so unlöslich ist, dass es damit ohne merklichen Verlust ausgewaschen werden kann; durch lange fortgesetzte Einwirkung warmen Wassers aber wird es gleich der ursprünglichen Substanz allmählich löslich gemacht.

Die rothe Lösung der löslichen Modification dieses sauren Kaliumsalzes besitzt stark saure Reaction und giebt mit den Salzen der meisten Metalle Niederschläge, welche sich in ihrer Farbe von den entsprechenden Kobalticyaniden unterscheiden. Das Silber- und das Baryumsalz wurden dargestellt und analysirt.

Das Silbersalz wurde gewonnen durch Hinzufügen eines grossen Ueberschusses von Silbernitrat zu einer siedenden Lösung des sauren Kaliumsalzes, wobei es als blassrother, flockiger Niederschlag ausfällt.

Drei Proben verschiedener Darstellung wurden im Vacuum getrocknet, wobei die rothe Farbe des lufttrocknen Salzes in Grünlichgrau überging.

Analyse: Ber. für $Ag_3Co_3(CN)_{11}, H_2O$.

Proc.:	Ag 40.24,			Co 21.99,			C 16.40,	
Gef.	»	» 39.43,	39.67,	»	22.09,	21.82,	» 16.84,	16.83,

Proc.:	H 0.25,		
Gef.	» 0.41,	0.30,	

N 19.13.
» 19.54.

Das Salz hält selbst bei 130° noch sein Wasser zurück.

Das Baryumsalz wurde dargestellt durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Baryumnitrat zu der Lösung des sauren Kaliumsalzes. Es wurde durch Waschen mit Wasser gereinigt, bei 180° getrocknet und analysirt. Dabei zeigte sich, dass es selbst bei dieser hohen Temperatur eine gewisse Menge Wasser zurückhält.

Analyse: Ber. für $BaHCo_3(CN)_{11}$, $1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente:	Ba 21.82,	Co 28.18,	C 21.02,	H 0.64.
Gef.	» » 21.72, 21.70,	» 28.23, 28.43,	» 20.46,	» 0.64.

Die Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Analysen dieser drei Salze lässt keinen Zweifel in Bezug auf die homogene Natur der Substanz bestehen, zumal da nur ein Theil derselben durch den Zusatz von Baryumnitrat zu dem sauren Kaliumsalz ausgefällt worden war.

Die freie Säure, $H_3Co_3(CN)_{11}$, wurde durch Behandeln der Kobalticyanwasserstoffsäure mit Salpetersäure unter den am Anfang dieser Abhandlung beschriebenen Bedingungen erhalten. Sie gleicht im Aussehen sehr dem sauren Kaliumsalz, ist aber weniger beständig, da sie beim Trocknen Blausäure abgiebt.

Wir wollen diese Säure vorläufig Kobaltokobalticyanwasserstoffsäure nennen, da wir der Ansicht sind, dass dieser Name ihrer wahrscheinlichen Constitution entspricht.

Wenn man das saure Kaliumsalz in der Kälte mit nicht im Ueberschuss angewandtem Kalihydrat behandelt, so bildet sich eine Substanz, welche das tertiäre Kaliumsalz zu sein scheint, kocht man aber mit überschüssigem Kalihydrat, so wird ein schwarzer Niederschlag, wahrscheinlich Kobalthydrat gefällt und das Filtrat enthält ein Salz, welches einer neuen Säure anzugehören scheint.

Behandlung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff liefert anscheinend noch eine andere Säure. Wir sind augenblicklich mit der Untersuchung dieser Reactionen beschäftigt.

Wir wollen noch hinzufügen, dass Kaliumferricyanid beim Kochen mit Salpetersäure eine Gallerte giebt, welche dem sauren Kaliumsalz, $KH_2Co_3(CN)_{11}$, in ihren Eigenschaften ähnlich ist, ausgenommen ihre jetschwarze Farbe und ihre geringere Beständigkeit. Wir hoffen, diese Substanz in unsere Untersuchung hineinziehen und letztere auch auf andere dem Kaliumkobalticyanid nahestehende Körper ausdehnen zu können.

Harvard University, Cambridge, Mass. U. S. America, den 27. Februar 1896.

185. J. Traube: Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. III.

[XIII. Abhandlung[1])[2]).]

(Eingegangen am 2. März.)

Das Molekularvolumen eines Stoffes ist gleich dem Quotienten aus Molekulargewicht und Dichte $V_m = \frac{m}{s}$, und es ist ferner $= \Sigma n C + Cov.$, d. h. gleich der Summe der Atomvolumina vermehrt um den Raum, in welchem die Molekel schwingt: dem molekularen Covolumen.

Das molekulare Covolumen war nun — für wässrige Lösungen — eine Constante, und es wurde gezeigt[3]), dass dieser Umstand hier zu einer einfachen Methode der Molekulargewichtsbestimmung führte.

Gleichzeitig wurde bemerkt, dass auch für die meisten homogenen Flüssigkeiten, insbesondere diejenigen, welche nicht associiren, das molekulare Covolumen annähernd constant $= 24.5\left(1 + \frac{1}{273}t\right)$ sei[4]), wenn t die Temperatur in Celsiusgraden ist.

War dieses der Fall, und liessen sich die Abweichungen von jenem — Satze von Avogadro für Flüssigkeiten — in hinreichend scharfer Weise formuliren, so war hiermit eine allgemeine Methode der Molekulargewichtsbestimmung gegeben, welche an Einfachheit alle übrigen Methoden übertraf.

Bisher wurde, soweit es sich um homogene Stoffe handelte, die Brauchbarkeit der Methode nur an den Kohlenwasserstoffen und einigen Säureestern[5]) erwiesen.

Etwa 80 der verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffe hatten sehr angenähert gleiches Covolumen, sofern man den Einfluss des Benzoldecrements, sowie der Aethylen- und Acetylenbindung in bestimmter Weise berücksichtigte.

---

[1]) Berichtigung. In meiner letzten Mittheilung (diese Berichte 28, 3293) stellte ich die von mir aufgestellte Gleichung $V_m - \Sigma n C = Const.$ in Parallele mit der Gleichung von van der Waals $V - b = Const.$ und bemerkte, dass beide Gleichungen bei gleichen — äusseren — Drucken Giltigkeit hätten. Dies ist nicht der Fall, sondern beide Gleichungen gelten nur bei gleichen — äusseren + inneren — Drucken. Ich komme auf diesen wichtigen Punkt demnächst zurück.

[2]) Vergl. diese Berichte 25, 2524; 27, 3173 u. 3179; 28, 410, 2722, 2728, 2924, 3292. Z. anorg. Chem. 3, 1 (1892); 8, 12, 77, 323, 338 (1895). Ann. d. Chem. 290, 43 (1896).

[3]) Diese Berichte 28, 2728. [4]) Diese Berichte 28, 3298.

[5]) Diese Berichte 28, 2924, 3296.

Es sind nun inzwischen von mir etwa 2000 der verschiedenartigsten Verbindungen berechnet worden, und wenngleich natürlich darauf verzichtet werden muss, das gesammte Material an dieser Stelle zu veröffentlichen, so habe ich in der folgenden Tabelle eine Anzahl möglichst typischer und verschiedenartiger Verbindungen zusammengestellt, welche zeigen sollen, wie weit der hier aufgestellte Satz sich als gültig erweist.

Als annähernd normal sollen solche Flüssigkeiten zunächst behandelt werden, bei welchen die nach den Gleichungen $V_m = \frac{m}{s}$ und $V_m = \Sigma nC + Cov.$ berechneten Molekularvolumina — höchstens — um -4 bis $+2$ Einheiten von einander abweichen, die Constanten demnach zwischen den äussersten Grenzen 22 und 28 schwanken.

Als Atomvolumina[1]) wurden hierbei diejenigen Werthe berücksichtigt, welche aus dem Studium der wässrigen Lösungen abgeleitet worden waren. Nur für Brom und Jod schien es erwünscht, höhere Werthe zu wählen, als diejenigen, welche sich aus dem Studium wässriger Lösungen monohalogenirter Fettsäuren ergeben hatten. Für Brom setzte ich bei 15° den Werth 17.7, für Jod = 21.4. Das Benzoldecrement[2]) wurde, entsprechend den Ausführungen diese Ber. 28, 2924, = 13.2 gesetzt, und der Einfluss der Aethylen- und Acetylenbindung berücksichtigt.

Hiernach kann die weitaus grösste Menge sämmtlicher Flüssigkeiten als normal bezeichnet werden, und es lassen sich, wie sich gleich zeigen wird, auch die Abweichungen in bestimmte Regeln kleiden.

d folgenden Tabelle ist m das Molekulargewicht, s das — meist aus Beilstein's Handbuch — von möglichst zuverlässigen Beobachtern entnommene specifische Gewicht, t die Temperatur, V_m beob. das aus m und s berechnete Molekularvolumen, V_m ber. das nach der Gleichung $V_m = \Sigma nC + Cov.$ berechnete Molekularvolumen, und endlich findet sich unter Cov. der Raum, welcher übrig bleibt, wenn man von dem Molekularvolumen V_m beob. die Summe der Atomvolumina[3]) abzieht.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2724.

[2]) Ob es vom theoretischen Standpunkte aus berechtigt ist, für Brom und Jod, sowie das Benzoldecrement und die Doppelbindung obige Werthe zu setzen, oder ob in denselben gewisse Nebenfactoren enthalten sind, bleibt künftigen Abhandlungen zu entscheiden vorbehalten. Von dem mich hier leitenden praktischen Gesichtspunkt aus, eine brauchbare Methode der Molekulargewichtsbestimmung zu schaffen, scheint obiges Vorgehen erlaubt.

[3]) Diese Berichte 28, 2724 und 2924.

Soweit die spec. Gewichte sich auf eine wesentlich von 15° abweichende Temperatur beziehen, wurden auf Grund früherer [1]) Bemerkungen die Correction für das Covolumen sowie die sehr geringen Correctionen an den Atomconstanten, letztere schätzungsweise, angebracht. So ist beispielweise das Volumen der CH_2-Gruppe bei 0° = 16.0 bei 15° = 16.1 gesetzt worden, die übrigen Constanten wurden entsprechend geändert.

	m	s	t	V_m beob.	V_m ber.	Cov.
Propylchlorid, C_3H_7Cl	78.50	0.8915	17.8	88.1	90.7	23.5
n-Amylchlorid, $C_5H_{11}Cl$ . . .	106.51	0.8834	20	120.5	123.1	23.7
Dimethyläthylcarbinolchlorid, $C_5H_{11}Cl$	106.51	0.8708	15	122.3	122.7	25.5
Oktylchlorid, $C_8H_{17}Cl$	148.58	0.8786	15	169.1	171.0	24.0
β-Chlorallylchlorid, $C_3H_4Cl_2$ . .	110.93	1.233	17.5	90.0	92.9	23.2
Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ . .	98.93	1.1743	20	84.2	84.9	25.6
1,1,1,2-Tetrachloräthan, $C_2H_2Cl_4$	167.81	1.5825	0	106.0	102.7	27.8
1,1,2,2-Tetrachloräthan, $C_2H_2Cl_4$	167.81	1.6258	0	103.2	102.7	25.0
Chloroform, $CHCl_3$	119.36	1.4857	20	80.4	78.9	27.8
Benzylchlorid, C_7H_7Cl	126.49	1.107	14	114.2	116.8	23.2
α-Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$ . .	162.50	1.1881	16	136.8	135.2	27.6
Aethylbromid, C_2H_5Br	109.00	1.4500	15	75.2	78.9	22.2
Hexylbromid, $C_6H_{13}Br$	165.16	1.1725	20	140.8	143.7	23.4
Acetylendibromid, $C_2H_2Br_2$ . .	185.93	2.2714	17.5	81.8	81.6	26.3
Bromoform, $CHBr_3$	252.88	2.8341	0	89.2	89.9	23.8
Dichlorbrommethan, $CHCl_2Br$.	163.86	1.9254	15	85.1	83.0	28.0
o-Bromtoluol, C_7H_7Br	171.02	1.4010	18	122.1	121.6	26.6
Allyljodid, C_3H_5J	167.90	1.829	23	91.8	91.4	26.9
n-Propyljodid, C_3H_7J	169.91	1.743	20	97.4	99.1	24.6
i-Propyljodid, C_3H_7J	169.91	1.703	20	99.7	99.1	26.9
Propargyljodid, C_3H_3J	165.88	2.0177	0	82.2	81.1	25.6
β-Dijodäthylen, $C_2H_2J_2$ . . .	279.73	2.942	21	95.1	93.5	28.0
Chlordibromnitromethan, $CClBr_2NO_2$	253.37	2.421	15	104.6	106.1	24.4
Aethyläther, $C_4H_{10}O$	74.08	0.7201	15	102.8	102.0	26.7
Jodäthyläther, C_4H_9JO . . .	199.93	1.6924	0	118.1	118.2	24.4
n-Propyl-Heptyläther, $C_{10}H_{22}O$.	158.17	0.7987	0	198.0	196.1	26.4
Allyläther, $C_6H_{10}O$	98.08	0.8046	18	121.9	120.3	27.7
Diallylglycerinäther, $C_9H_{16}O_3$.	172.13	0.9972	0	172.6	170.3	26.8
Isoamylmercaptan, $C_5H_{12}S$ . .	104.15	0.8348	20	124.7	128.5	22.5
Essigsaures Allyl, $C_5H_8O_2$ . .	100.06	0.9376	0	106.7	107.6	23.6
Essigsaures Butyl, $C_6H_{12}O_2$ . .	116.09	0.8817	20	131.6	133.9	24.0
Propionsaures Oktyl, $C_{12}H_{24}O_2$.	200.19	0.8692	15	230.3	230.1	26.1
Laurinsaures Aethyl, $C_{14}H_{28}O_2$.	228.22	0.8671	19	263.2	262.4	26.8
Hexylglycerintriacetat, $C_{12}H_{20}O_6$	260.16	1.1087	0	234.6	236.9	22.2
Acetylchlorid, C_2H_3OCl . . .	78.47	1.1051	20	71.0	74.1	23.2
Isobutyrylchlorid, C_4H_7OCl . .	106.51	1.0174	20	104.7	106.3	24.7

[1]) Diese Berichte 28, 3926.

	m	s	t	V_m beob.	V_m ber.	Cov.
Buttersäureanhydrid, $C_8H_{14}O_3$.	158.11	0.9574	16.5	165.1	165.1	26.0
Dichloressigsäure, $C_2H_2Cl_2O_2$.	128.92	1.5216	15	84.7	84.2	26.4
Dichloressigs. Aethyl, $C_4H_6Cl_2O_2$	156.95	1.2821	20	122.4	121.9	26.8
Akrylsaures Aethyl, $C_5H_8O_2$ . .	100.06	0.9136	15	109.5	109.5	25.9
Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$	282.27	0.898	14	314.4	313.7	26.6
Diallylessigsäure, $C_8H_{12}O_2$ . .	140.1	0.9555	15	146.6	144.8	27.7
Kohlensaures Diäthyl, $C_5H_{10}O_3$.	118.08	0.9762	20	120 9	123.3	23.9
α-Oxybuttersaures Aethyl, $C_6H_{12}O_2$	132.10	0.9952	10	132.7	133.3	24.9
Chloräthanals. Aethyl, $C_4H_5ClO_3$	136.49	1.2223	20	111.7	111.1	26.9
Propyläthergiykolsaures Methyl, $C_6H_{12}O_3$	132.10	0.9811	4	134.6	137.0	22.2
Oxalsaures Diäthyl, $C_6H_{10}O_4$.	146.08	1.0793	20	135.4	136.7	23.0
Isobernsteinsaures Diäthyl, $C_8H_{14}O_4$	174.11	1.0213	15	170.4	170.5	25.8
Benzoësaures Propyl, $C_{10}H_{12}O_2$.	164.10	1.0316	16	159.0	160.0	25.0
Salpetersaures äpfelsaures Diäthyl, $C_8H_{13}NO_7$	235.10	1.2024	16	195.5	194.7	26.8
α-Methyläthanyltricarbonsaures Triäthyl, $C_{12}H_{20}O_6$	260.15	1.0770	20	241.5	240.1	27.7
Citronensaures Triäthyl, $C_{12}H_{20}O_7$	276.15	1.1369	20	242.9	242.4	26.8
Dimethylacetylentetracarbonsaures Tetraäthyl, $C_{16}H_{26}O_8$	346.20	1.114	15	310.8	308.9	27.8
Aethylcarbonylthiosaures Aethyl, $C_5H_{10}SO_2$	134.14	1.0285	18	130.4	133.1	23.4
Methylal, $C_3H_8O_2$	76.06	0.8604	20	88.4	91.8	22.9
α-Butylthiophen [1]), $C_8H_{12}S$ . .	140.15	0.957	19	146.4	146.7	25.9
Butylsulfid, $C_8H_{18}S$	146.18	0.8363	10	174.8	175.0	24.3
α-Thionaphtol, $C_{10}H_8S$	160.06	1.146	23	139.7	141.1	25.1
Phenylhydrazin, $C_6H_8N_2$ . . .	108.16	1.0981	20	98.5	100.3	24.5
Isobutylsenföl, C_5H_9NS . . .	115.16	0.9638	14	119.4	120.2	25.0
Isobutylisocyanid, C_5H_9N . . .	83.10	0.7873	4	105.5	103.2	27.0
Phenylrhodanid, C_7H_5NS . . .	135.13	1.155	17.5	116.9	116.5	26.5
Propionitril, C_3H_5N	57.08	0.7818	20	73.0	74.8	24.5
Lauronitril, $C_{12}H_{23}N$	181.20	0.8273	15	219.0	219.3	25.6
Benzylcyanid, C_8H_7N	117.09	1.0178	20	114.9	117.3	23.9
Dipropylcyanamid, $C_7H_{14}N_2$ . .	126.18	0.8616	20	146.4	145.6	27.1
Methylnonylketon, $C_{11}H_{22}O$ . .	170.17	0.8295	17.5	205.1	208.7	22.5
Aethylamin, C_2H_7N	45.06	0.6892	15	65.3	68.9	22.3
Isoamylamin, $C_5H_{13}N$	87.13	0.7493	20	116.3	117.9	24.7
Cumidin, $C_9H_{13}N$	135.13	0.9526	20	141.8	144.0	24.1
Methylpropylketoxim, $C_5H_{11}ON$	101.12	0.9095	20	111.2	113.7	23.8
Diäthylamin, $C_4H_{11}N$	73.12	0.7084	20	103.2	101.5	28.0
Aethylnitrat, $C_2H_5NO_3$	91.08	1.1065	20	82.3	83.7	24.9
Isoamylnitrat, $C_5H_{11}NO_3$ . . .	133.12	0.9978	20	133.4	132.0	27.7
Propylnitrit, $C_3H_7NO_2$	89.09	0.8864	20	100.5	99.4	27.4

[1]) Das Decrement des Thiophenringes für homogene Verbindungen wurde = 11.4 gesetzt.

Aus vorliegenden Zahlen, die, wie erwähnt, nur einen kleinen Bruchtheil des von mir bearbeiteten Materials darstellen, ziehe ich die Folgerungen:

1. In homologen Reihen wächst das Covolumen vom ersten zu den nächstfolgenden Gliedern, und nimmt für die mittleren und höheren Glieder einen constanten Werth an.

2. Bei isomeren Stoffen wächst das Covolumen von den primär-, zu den secundär-, zu den tertiär-substituirten Verbindungen.

3. Bei gleichem Kohlenstoffgehalt ist das Covolumen in den verschiedenen Reihen nicht völlig gleich gross. In den meisten Reihen, wie beisp. den Kohlenwasserstoffen, den Säureestern etc. schwankt dasselbe um den theoretischen Mittelwerth herum. Es ist kleiner für Reihen, wie Ketone, Aldehyde und vor allem die w. u. genannten Verbindungen. Grösser als der Mittelwerth ist das Covolumen bei den zusammengesetzten Sauerstoffäthern, den salpetersauren und salpetrigsauren Aethern und anderen secundär- und insbesondere tertiär-substituirten Verbindungen. Das Covolumen wird namentlich erhöht durch den Eintritt mehrerer Halogenatome sowie eines 2fach und 3fach substituirten Stickstoffatoms.

Wie sehr namentlich diese letzteren Einflüsse in Betracht kommen, zeigt die folgende Zusammenstellung einiger typischen Verbindungen mit ausnahmsweise hohen Constanten.

	m	s	t	V_m	Cov.
Chlorkohlenstoff, CCl_4	153.80	1.6319	0	94.2	31.9
Chloral, C_2Cl_3HO	147.36	1.5197	15	97.0	29.0
Pentachloräthan, C_2HCl_5	202.25	1.6926	10	119.5	30.6
Diisoamylamin, $C_{10}H_{23}N$	157.20	0.7683	20	204.6	32.8
Triäthylamin, $C_6H_{15}N$	101.15	0.7277	20	139.0	31.6
Triisobutylamin, $C_{12}H_{27}N$	185.23	0.7684	20	241.1	37.1
Propyldichloramin, $C_3H_7NCl_2$ . . .	128.09	1.1484	20	111.5	32.0
n-Oktylnitrit, $C_8H_{17}NO_2$	159.16	0.862	17	184.6	30.0
n-Oktyläther, $C_{16}H_{34}O$	242.27	0.8050	17	300.9	31.4

In Anbetracht dieser erheblichen Abweichungen könnte es zweifelhaft erscheinen, ob für Flüssigkeiten ein dem Satze von Avogadro entsprechender Satz gültig wäre. Dennoch bin ich der Ansicht, dass das scheinbar unregelmässige Verhalten der hier (und weiter unten) behandelten Stoffe nur durch — secundäre — Einflüsse bewirkt wird, denn die Ausnahmen verschwinden, sobald die wässrigen Lösungen derartiger Stoffe in Betracht gezogen werden. Man gestatte mir, dass ich auf diesen wichtigen Punkt eingehender zurückkomme, sobald es gilt, die theoretische Seite dieser Fragen näher zu besprechen.

Analoge Abweichungen finden nun auch nach der entgegengesetzten Seite statt.

Die folgende Tabelle enthält einige typische Verbindungen mit besonders niedrigen Constanten.

	m	s	t	V_m	Cov.
Wasser, H_2O	18.02	1	4	18.0	9.6
Ameisensäure, CH_2O_2	46.01	1.22734	15	37.5	15.5
Essigsäure, $C_2H_4O_2$	60.03	1.05704	15	56.8	18.7
Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$	102.07	0.94462	15	108.1	21.7
Methylalkohol, CH_4O	32.03	0.79726	15	40.2	15.6
Aethylalkohol, C_2H_6O	46.04	0.79503	15	57.9	17.2
Propylalkohol, C_3H_8O	60.06	0.80883	15	74.2	17.4
Octylalkohol, $C_8H_{18}O$	130.12	0.83025	15	156.7	19.4
Propylenglykol, $C_3H_8O_2$	76.06	1.0403	19.4	73.1	15.9
Glycerin, $C_3H_8O_3$	92.06	1.2691	12.5	72.5	14.9
Methylformiat, $C_2H_4O_2$	60.03	0.9795	15	61.3	18.1
Acetonitril, C_2H_3N	41.02	0.7891	15	52.0	19.6
Aceton, C_3H_6O	58.05	0.7973	15	72.8	19.0
Acetaldehyd, C_2H_4O	44.03	0.7876	16	55.9	18.2

Die hierher gehörenden Verbindungen dürften wohl sämmtlich als associirend bezeichnet werden.

Es sind vornehmlich die Hydroxylverbindungen, und die Anfangsglieder, — insbesondere das methylirte Glied, — der einfacheren homologen Reihen. Ausserdem gehören hierher die Nitrokohlenwasserstoffe und einige Schwefelverbindungen.

Für methylirte und hydroxylhaltige Verbindungen ist die Constante allgemein um so kleiner, je geringer das Molekulargewicht und je grösser der Hydroxylgehalt ist.

Die allgemeine Regel zur Bestimmung des Molekulargewichts ist hiernach die folgende:

Das Molekulargewicht ist so zu bestimmen, dass das Molekularvolumen $\frac{m}{s}$ gleich wird der Summe der Atomvolumina, vermehrt um das molekulare Covolumen.

Das molekulare Covolumen ist für die grosse Mehrzahl der Stoffe annähernd constant, im Mittel = 25.9 ccm bei 15°.

Für associirende Verbindungen (insbesondere methyl-, hydroxylhaltige) ist das molekulare Covolumen kleiner als der Mittelwerth; die Werthe liegen meist zwischen den Grenzen 15 und 22.

Für tertiäre Verbindungen (Amine, mehrfach halogenirte Stoffe, auch hochmolekulare Aether) ist dagegen das molekulare Covolumen grösser als der Mittelwerth; die Werthe liegen meist bei 30—32 und erreichen in wenigen Ausnahmefällen bei den tertiären Aminen einen noch höheren Werth.

Die hier besprochene Methode führt keineswegs immer zu eleganten Resultaten, aber dieselbe ist allgemein anwendbar, überaus einfach und zuverlässig.

Man bedenke, dass eine Verdoppelung des Molekulargewichts eine Differenz für beobachtetes und berechnetes Molekularvolumen von 25.9 ccm im Mittel zur Folge hatte!

Die grössten Abweichungen infolge von Association etc. betragen aber nur in — ganz vereinzelten — Ausnahmefällen 10 bis 11 Einheiten!

Auch ist daran zu erinnern, dass die osmotischen Methoden gleichfalls nicht immer zu eleganten Ergebnissen führen, ja zuweilen mit Vorsicht anzuwenden sind.

Hier genügt eine einzige specifische Gewichtsbestimmung nicht nur zur Bestimmung des Molekulargewichts im Zustand der Gase und Lösungen, sondern die Abweichungen der Constante vom theoretischen Mittelwerthe gestatten auch, wie dies künftig noch eingehender gezeigt werden soll, eine einfache Bestimmung des Associationsfactors, d. h. des Molekulargewichts im homogenen flüssigen Zustande.

Bestimmt man, nach der früher von mir gegebenen Formel $V_m = \frac{m + L}{d} - \frac{L}{\delta}$, das Molekularvolumen eines Stoffes aus dem spec. Gewichte seiner Lösung in einem beliebigen organischen, nicht hydroxylhaltigen Lösungsmittel, so zeigt sich, dass die Abweichungen von dem Molekularvolumen der homogenen flüssigen Substanz selten 2 bis 3 Einheiten erreichen.

Hieraus ergiebt sich unmittelbar die allgemeine Anwendbarkeit der Methode für feste Stoffe.

Auch hydroxylhaltige Lösungsmittel sind keineswegs auszuschliessen, nur ist dann eine entsprechende Correction (entspr. Molekularcontraction für Wasser) anzubringen.

Im Allgemeinen setzt die Methode keine nähere Kenntniss der Constitution der Verbindungen voraus. Nur muss man unterrichtet sein über die Valenz der etwa vorhandenen Stickstoffatome, einigermaassen auch über die Bindungsweise der Sauerstoffatome (ob Carbonyl- oder Hydroxylsauerstoff), vor allem aber über die Anzahl und Art der in der Molekel vorhandenen Ringe.

Ist eines dieser Momente nicht erfüllt, so wende man zur Molekulargewichtsbestimmung eine der osmotischen Methoden an und bediene sich der hier besprochenen Methode zur Bestimmung der Constitution.

Berlin, Organ. Laborat., Techn. Hochschule.

186. L. Marchlewski: Zur Kenntniss des Isatins.

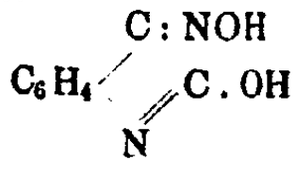
(4. Abhandlung.)

[Mittheilung aus E. Schunck's Laboratorium.]

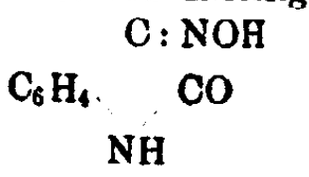
(Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In unserer dritten gemeinschaftlich mit Schunck publicirten Abhandlung[1]) haben wir gezeigt, dass die Entstehung des Einwirkungsproductes von Isatin auf *o*-Phenylendiamin in saurer Lösung mit Hülfe der Pseudoformel des Isatins zu deuten ist. Wir nannten den entstehenden Körper Indophenazin und constatiren mit besonderem Vergnügen, dass auch Hr. Hinsberg[2]) diese Bezeichnung zu adoptiren beschlossen hat.

Die Bildung und Constitution des Indophenazins deutet, wie wir bereits früher auseinander gesetzt haben darauf hin, dass das Isatin sich bei manchen Reactionen wie ein Diketon verhält, schlossen uns aber trotzdem der Goldschmidt'schen[3]) Anschauung über die Constitution des Isatins nicht an, da es uns nicht gelingen wollte weder ein Diphenylhydrazon noch ein Dioxim des Isatins darzustellen. Dieser Grund mag vielleicht nicht genügend sein, da bekanntlich auch andere Körper, die notorisch zwei Ketongruppen enthalten, trotzdem nur einen Hydroxylaminrest aufnehmen (ich erinnere nur an das Anthrachinon), aber es muss doch besonders betont werden, dass die Ursache der Nichtbildung eines Dioxims hier eine andere sein musste, da, wie wir gezeigt haben, ein Körper, dem zweifellos die Pseudoform des Isatins zu Grunde liegt, ein Dioxim liefert; wir stellten bekanntlich das Dioxim des Acetyl-*p*-Isatins dar. Aus unseren Studien über die Einwirkungsproducte von *o*-Phenylendiamin auf Acetyl-*ps*-Isatin, ergiebt sich in überzeugender Art, welch' umlagernden Einfluss auf das Isatin sogar schwache Säuren, wie Essigsäure und auch vielleicht Isatinsäure, besitzen. Es lag daher der Gedanke nahe, die Einführung eines zweiten Oximidorestes in das Isatinoxim bei Anwesenheit von Säuren zu versuchen. Es konnte möglich sein, dass ähnlich wie *o*-Amidophenimesatin in essigsaurer Lösung eine Umlagerung erfährt, deren Folge der Austritt einer zweiten Wassermolekel und die Bildung von Indophenazin ist, so auch das Isatinoxim, welchem Baeyer und Comstock die Formel



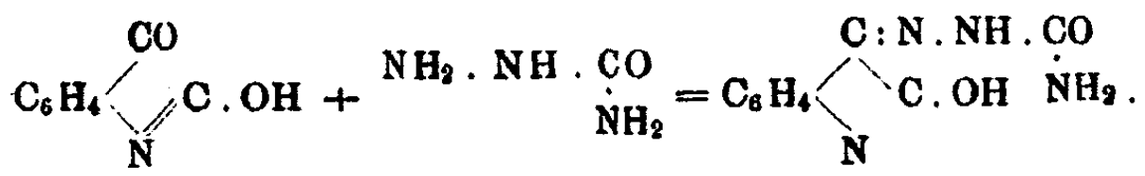
zuschreiben, unter dem Einfluss von Eisessig in



[1]) Diese Berichte 29, 194. [2]) Privatmittheilung. [3]) Diese Berichte 28, 253.

umgelagert würde, welcher Körper dann mit einer Molekel Hydroxylamin reagiren könnte. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt. Als Isatin oder auch Isatinoxim in eisessigsaurer Lösung mit mehr als 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat zum Sieden erhitzt wurde, verschwand alsbald die dunkel rothbraune Farbe, einer hellgelben Platz machend, und beim Erkalten schieden sich gelbe Kryställchen ab, die nach dem Umkrystallisiren bei 202° schmolzen (bei raschem Erhitzen nicht unwesentlich höher) und deren Silbersalz mit Jodäthyl einen Aethyläther lieferte, welcher bei 138° schmolz. Daraus ist zu folgern, dass in der That nur das längst bekannte Isatinoxim vorlag. (Die obige Methode der Oximdarstellung führt bedeutend schneller zum Ziele, als die Gabriel'sche). Isatinoxim lässt sich also nicht in Isatinpseudoxim umlagern, der Isatinring wird durch die Einführung der Oximidogruppe nicht nur Alkalien gegenüber äusserst beständig, sondern auch gegenüber Säuren. Dasselbe gilt auch vom Phenylhydrazon des Isatins und ich glaube darin einen neuen Beweis für die von uns früher für das Acetylphenylhydrazon des Isatins gegebene Formel erblicken zu können [1]).

Es schien mir nun interessant, zu prüfen, wie sich Isatin dem Semicarbazid gegenüber verhalten würde. Nach den Untersuchungen von Thiele und Stange [2]) reagirt Semicarbazid mit Diketonen (speciell mit Benzil) nach Art eines *o*-Diamins, beide Amidogruppen des Semicarbazids treten in Reaction, unter Bildung eines Oxytriazins. Im Falle des Isatins waren zwei Möglichkeiten zu erwarten, entweder Isatin reagirt als Diketon, die Entstehung eines Indoxytriazins veranlassend, oder es reagirt nur mit einer Amidogruppe des Semicarbazids, und zwar höchst wahrscheinlich mit der der Hydrazingruppe, wodurch der Isatinring, ähnlich wie durch Einführung einer Oximido- oder Phenylhydrazingruppe, stabil gemacht, und das Eingreifen der 2. Amidogruppe verhindert wird. Auf Grund der oben mitgetheilten Erfahrungen war die zweite Eventualität ohne Frage wahrscheinlicher, und das Experiment entschied auch für dieselbe. Die Reaction zwischen Isatin und Semicarbazid, gleichgiltig ob in alkoholischer oder essigsaurer Lösung, verläuft gemäss der Gleichung:



[1]) Es gelingt übrigens auch ein Diacetylphenylhydrazon des Isatins darzustellen.

[2]) Ann. d. Chem. 283, 1.

Dies Resultat zwingt zu der Annahme, dass der Eintritt einer Hydrazin- und Oximidogruppe in die Molekel des Isatins nicht nur die Umlagerung des normalen Ringes verhindert, sondern auch, dass er den Pseudoring sich in den normalen umzulagern zwingt, und weiterhin, dass die Molekel des Pseudoisatins nicht in absolut demselben Momente von den beiden Amidogruppen des Semicarbazids angegriffen werden. Wäre dies der Fall, dann wäre kein Grund für die Nichtbildung eines Triazins vorhanden. Wir finden hiermit, wie ich glaube auf eine interessante Art, den alten Erfahrungssatz bewiesen, dass die Hydrazingruppe weit energischer auf den Ketonsauerstoff wirkt als die Amidogruppe, sowie auch eine Erklärung für die Nichtbildung eines Dioxims und Diphenylhydrazons des Isatins. Damit werden aber auch die Gründe, welche gegen das Tautomersein des Isatins sprechen sollten [1]), hinfällig, und das Resultat einer physikalischen Behandlung dieses Problems wird um so wünschenswerther [2]).

Semicarbazon des Isatins.

Isatin wird in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Semicarbazids und einem Ueberschuss von Natriumacetat kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die ursprüngliche rothbraune Farbe der Lösung verschwindet alsbald, einer hellgelben Platz machend. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Semicarbazid in gelben Nädelchen ab. Behufs Reinigung wird es einige Mal aus Alkohol, in welchem es sich in der Kälte nicht sehr leicht löst, umkrystallisirt.

Das Semicarbazid des Isatins stellt prächtige gelbe Krystallnadeln dar, welche sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und Alkohol lösen und beim Erkalten zum grössten Theil wieder abgeschieden werden. In Aether, Benzol, wie auch Chloroform ist es schwer löslich. Es besitzt deutlich ausgesprochenen sauren Charakter, nicht aber basischen. In kaustischen Alkalien löst es sich auch in der Kälte, während Natriumcarbonat es erst beim Erwärmen aufnimmt. In conc. Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, nicht aber in kalter verdünnter Salzsäure.

Eine ammoniakalische wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat eine braunrothe Fällung des Silbersalzes, welches bei Siedehitze gelöst wird, beim Erkalten der Lösung aber wieder abgeschieden wird.

Der Schmelzpunkt ist nicht genau festzustellen. Gegen 220° lässt sich Bräunung der Substanz wahrnehmen und bei ca. 260° findet totales Schmelzen unter starkem Aufschäumen statt.

---

[1]) Diese Berichte 28, 197.

[2]) Einer gütigen Privatmittheilung nach ist Hr. Prof. Brühl mit der Untersuchung des Isatins in dieser Richtung beschäftigt.

Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig erhält man zuweilen glänzende Schüppchen, die unter dem Mikroskop als aus flachen Platten zusammengesetzt erscheinen, aber sonst alle Eigenschaften der oben beschriebenen Nadeln besitzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_4O_2$.

Procente: C 52.94, H 3.92, N 27.45.

Gef. » » 53.32, » 3.94, » 27.96, 27.98.

Semicarbazid löst sich unverändert in conc. Schwefelsäure; wird es aber mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erwärmt, so findet eine theilweise Umwandlung desselben statt. Neben unverändertem Semicarbazid lässt sich eine kleine Menge einer braunen Substanz isoliren, die in sämmtlichen organischen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich ist; ob hier das Triazin vorliegt, muss ich unentschieden lassen.

Semicarbazon des *p*-Chlorisatins[1]).

Durch Chlorirung von Isatin gewonnenes Chlorisatin wurde in Eisessig in der Wärme gelöst und mit der berechneten Menge von salzsaurem Semicarbazid, das in natriumacetathaltigem Wasser gelöst war, versetzt. Die Lösung wird alsbald hellgelb und nach kurzem Kochen wird abgekühlt, worauf sich ein hellgelber Niederschlag abscheidet. Derselbe wurde abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Semicarbazid krystallisirt in hellgelben, zu Sternen vereinigten Nädelchen; schwer löslich in Alkohol, Aether, sehr schwer löslich in siedendem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Es besitzt stärkere saure Eigenschaften als das Semicarbazid des Isatins, indem es sehr leicht löslich in kaustischen Alkalien ist. In Sodalösung löst es sich jedoch sehr schwer in der Kälte.

In conc. Schwefelsäure löst es sich mit braungelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser in gelben krystallinischen Flocken abgeschieden.

Die verdünnte alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischem Silbernitrat eine gelbbraune Fällung, die sich beim Erhitzen löst, beim Erkalten der Lösung wieder abgeschieden wird.

Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, da sich die Substanz bei ca. 230° stark bräunt.

[1]) Ich glaube, dass man das Chlorirungsproduct des Isatins als *p*-Chlorderivat betrachten muss. Beim Destilliren mit Kalilauge liefert es bekanntlich *p*-Chloranilin und seine Eigenschaften stimmen vollkommen mit dem *p*-Chlorisatin, welches Einhorn und Lauch aus *p*-Chlorchinolin erhalten haben, überein.

Analyse: Ber. für $C_9H_7ClN_4O_2$.

Procente: N 23.4.

Gef. » » 23.8.

Semicarbazon des Nitroisatins:

Nitroisatin wird in siedendem Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge salzsauren Semicarbazids und einem Ueberschuss von Natriumacetat versetzt. Schon in der Hitze scheidet sich ein dicker, gelber Niederschlag ab, dessen Menge durch Wasserzusatz vermehrt wird.

Das Nitroisatinsemicarbazid wird am zweckmässigsten aus siedendem Wasser umkrystallisirt und wird so in Gestalt hellgelber feiner Nädelchen erhalten. Es löst sich ziemlich schwer in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aether, Aceton und Benzol. Leicht löslich in kaustischen Alkalien mit gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine gelbe Fällung. In Sodalösung ist es auch in der Kälte ziemlich löslich. Die Lösungen in conc. Schwefelsäure und Salzsäure sind gelb und durch Wasserzusatz wird das Nitroisatinsemicarbazid unverändert wieder abgeschieden.

Analyse: Ber. für $C_9H_7(NO_2)N_4O_2$.

Procente: N 28.11.

Gef. » » 27.91.

Das Verhalten des Semicarbazids zum Isatin habe ich mit gütiger Einwilligung von Prof. Thiele studirt.

Kersal, Manchester.

---

187. S. Tanatar: Ueber die Bildungsweise der Soda in der Natur.

(Eingeg. am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Da in Natronseen neben Soda immer schwefelsaures Natron und Chlornatrium in grossen Mengen vorkommt, so hat man längst vermuthet, dass diese Salze an der Bildung der Soda theilnehmen[1]). Kvassay[2]) meinte und T. Sterry Hunt[3]) suchte zu beweisen, dass Soda bei der Einwirkung des Natriumsulfats auf doppeltkohlensauren Kalk entsteht. Den bei diesem Processe sich bildenden Gyps hat

[1]) J. Roth, Allgem. und chem. Geologie, Berlin 1879, Bd. I, S. 463 und 486.

[2]) Ibid. S. 488.

[3]) Sell, Americ. Journ. 28, 174 und 365 (1859). Ich citire nach J. Roth, S. 49.

T. Sterry Hunt durch Alkohol gefällt. Hr. Hilgard[1]) hat diesen Process eingehend und quantitativ studirt, aber dabei zur Trennung der Reactionsproducte (Natriumbicarbonat und Gyps) auch Alkohol angewandt. Die Versuche Hilgard's beweisen daher noch nicht, dass Soda in der Natur auf diese Weise sich bilden kann, denn in der Natur kommt kein Alkohol zu Hülfe; man kann vermuthen, dass dieser Process eben nur in weingeistiger Lösung sich vollzieht und durch die Unlöslichkeit des Gypses im Weingeiste hervorgerufen oder begünstigt wird. Daher unternahm ich es, die Einwirkung des Natriumsulfats auf doppeltkohlensauren Kalk ohne Mithülfe des Alkohols zu studiren, um mich zu überzeugen, ob dabei Natriumbicarbonat und Gyps entstehen, und zu erkennen, wie in der Natur diese Producte getrennt werden, so dass durch die entgegengesetzte Reaction Soda nicht wieder zersetzt wird.

Hr. Hilgard hat meistens so schwache Lösungen von Natriumsulfat genommen (bis 8 g im Liter), dass die Menge des möglicherweise sich bildenden Gypses leicht in der Lösung bleiben konnte. Dazu kommt noch, dass Hr. Hilgard nach 40 Minuten dauerndem Einleiten der Kohlensäure in die Lösung des Natriumsulfats und das suspendirte Calciumcarbonat gleich filtrirte. Es ist aber bekannt wie leicht Gyps übersättigte Lösungen bildet und wie lange Zeit vergeht, bis Gyps sich aus solchen absetzt. Daher habe ich stärkere Lösungen von Natriumsulfat genommen, darin reines gefälltes Calciumcarbonat suspendirt, Kohlensäure bis zum Sättigen eingeleitet und dann die Reaction in verkorkten Kolben 2—3 Tage unter öfterem Umrühren und Einleiten von Kohlensäure sich vollziehen lassen, damit der gebildete Gyps sich absetzen konnte. Dann wurde filtrirt und nach dem Kochen und vollständigen Absetzen des Calciumcarbonats die überschüssige Soda titrirt. Selbstverständlich fand sich Soda in der gekochten Lösung nur dann, wenn sich so viel Gyps gebildet hatte, dass er nicht gelöst bleiben konnte und theils niedergefallen war. Dann hat sich immer im gewaschenen doppeltkohlensauren Kalke auf dem Filter der Gypsgehalt constatiren lassen. Aber auch in dem Falle, dass Gyps sich nicht abgesetzt hat, giebt es ein Mittel, zu erkennen, dass im Filtrate vor dem Kochen Natriumbicarbonat und Gyps enthalten waren. Es ist nämlich Gyps viel löslicher im kohlensauren Wasser als Calciumcarbonat, so dass aus der gesättigten Lösung des letzteren beim Kochen nicht so viel Calciumcarbonat niederfallen kann, als in dem Falle, wenn in der Lösung noch Gyps neben Natriumbicarbonat vorhanden ist. Daher habe ich die beim Kochen des Filtrates niederfallende Menge Calciumcarbonat auch (volumetrisch) bestimmt und gefunden, dass immer im

[1]) Diese Berichte 25, 3624.

Filtrate sich mehr Kalk befindet, als in der Form von doppeltkohlensaurem Kalk darin gelöst sein konnte. Das beweist, dass in allen unten in der Tabelle angegebenen Fällen in der Lösung Gyps und Natriumbicarbonat sich gebildet hatten.

Die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensaurem Wasser ist von verschiedenen Forschern[1]) zu 0.7—0.9 g im Liter angegeben. Ich habe bei meinen Versuchs- und Bestimmungsbedingungen die Löslichkeit im Liter zu 0.7 g gefunden, was 14 ccm normaler Säure entspricht. Aber die Löslichkeit des Calciumcarbonats im kohlensauren Wasser wird durch Anwesenheit von Natriumbicarbonat stark vermindert, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist: 1) Wenn man der gesättigten Lösung des doppeltkohlensauren Kalkes Natriumbicarbonat in Krystallen zusetzt und auflöst oder eine starke und mit Kohlensäure gesättigte Lösung des Natriumbicarbonats hinzufügt, so fällt nach einiger Zeit mehr als die Hälfte des Kalkes wieder. 2) In einem Liter Wasser waren 2 g Soda gelöst, 5 g Calciumcarbonat suspendirt und mit Kohlensäure möglichst gesättigt. Nach 20 Stunden wurde filtrirt und nach der angegebenen Art das abgeschiedene Calciumcarbonat titrirt. Es wurden nur 3.5 ccm Normalsäure verbraucht anstatt 14 ccm für Calciumcarbonat aus reinem kohlensauren Wasser bei nahezu denselben übrigen Bedingungen. 3) Endlich habe ich die Menge des doppeltkohlensauren Kalkes bestimmt, die durch Alkohol neben Gyps gefällt wird, wenn man wie Hilgard verfährt. In einem Liter Wasser waren 10 g Natriumsulfat gelöst, 10 g Calciumcarbonat suspendirt, Kohlensäure bis zum Sättigen eingeleitet, nach 12 Stunden filtrirt und mit dem gleichen Volumen Alkohol aus dem Filtrate doppeltkohlensaurer Kalk und Gyps gefällt. Hr. Hilgard giebt an, dass dabei nur Spuren Kalk in der Lösung bleiben. Ich fand aber, dass auch in der Lösung sich noch eine beträchtliche Menge Kalk befindet. Der Titer des ganzen durch Alkohol gefällten und aus der weingeistigen Lösung beim Kochen abgeschiedenen Kalkes belief sich nur auf 3.2 ccm Normalsäure. Freilich kann man einwenden, dass vielleicht ursprünglich mehr doppeltkohlensaurer Kalk in der Lösung vorhanden war, dass aber der Alkoholzusatz dessen Umsatz mit Natriumsulfat beförderte und einen Theil in Gyps verwandelte. Doch spricht die Uebereinstimmung der Resultate der beiden letzten Versuche dafür, dass im Liter Wasser in Gegenwart aller für die Reaction nöthigen und bei der Reaction entstehenden Körper nicht mehr Calciumcarbonat gelöst bleibt, als 5 ccm bis höchstens 10 ccm (je nach Gehalt an Natriumbicarbonat) Normalsäure entspricht. Die Zahlen der Reihe g auf der folgenden Tabelle sind eben in der Voraussetzung berechnet, dass nur 10 ccm Normalsäure durch das in der

[1]) Vergl. J. Roth, S. 49.

Lösung gebliebene Calciumbicarbonat verbraucht werden und der Ueberschuss der Zahlen in der Reihe e ist auf Rechnung des Natriumbicarbonats gestellt.

Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung aller meiner Versuche.

	a	b	c	d	e	g
No.	Angewandt auf 1 Liter		Zeitdauer in Stunden	Erhalten		Die berechnete Menge des gebildeten $NaHCO_3$ g
	$CaCO_3$ g	Na_2SO_4 g		Na_2CO_3 in ccm Normalsäure	$CaCO_3$ in ccm Normalsäure	
1	20	0.0	48	0.3		
2	4	0.0	24	0.2	14.0	
3	4	4	48	0.6	24.2	1.243
4	10	5	48	2.4	24.0	1.377
5	10	6	96	3.5	24.0	1.470
6	10	10	48	6.0	23.0	1.596
7	20	20	0.66	7.0		
8	20	20	96	19.0	24.0	2.772
9	20	20	48	19.2	25.0	2.872
10	10	20	20	9.0	33.0	2.688
11	10	20	48	18.4	24.0	2.721

Der Versuch No. 1 ist angestellt worden, um die Grösse der durch Alkalinität des Calciumcarbonats, des Glases, durch die Löslichkeit des Calciumcarbonats und die Methode bedingten Versuchsfehler zu bestimmen. Durch den Versuch No. 2 ist die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensaurem Wasser bestimmt. In den Versuchen No. 7 und 8, sowie No. 10 und 11 ist der Einfluss der Zeit wiedergegeben. Im Versuche No. 10 hatte sich Gyps in 20 Stunden noch nicht abgesetzt und bildete augenscheinlich eine übersättigte Lösung. Bei den Versuchen No. 8 bis No. 10 ist im überschüssigen doppeltkohlensauren Kalke Gyps aufgefunden worden. Aus den Zahlen der Reihe e berechnet sich jedenfalls eine geringere Löslichkeit auch des Gypses in der Reactionsflüssigkeit. Wahrscheinlich ist es Calciumbicarbonat, das die Löslichkeit des Gypses vermindert, denn Kohlensäure und Natriumsulfat thun es nicht. Andererseits habe ich mich noch überzeugt, dass Natriumbicarbonat und Gyps in der Kälte und in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser neben einander existiren können. In einem Liter kohlensauren Wassers waren 6 g gefälltes Natriumbicarbonat gelöst und mit 20 g gefälltem Gyps unter öfterem Umrühren 36 Stunden stehen gelassen. Im Filtrate befand sich nach dem Kochen noch soviel Soda, dass 16.5 ccm Normalsäure verbraucht wurden.

Diese Versuche beweisen, dass Soda in der Natur beim Zusammentreffen von Kohlensäure, Kalk und Natriumsulfat immer entstehen kann und die Zersetzung der gebildeten Soda durch die ent-

gegengesetzte Reaction dadurch verhindert wird, dass Gyps aus der Lösung auskrystallisirt, Soda aber rasch ausgewaschen wird oder in einigen Gegenden auf die Oberfläche des Bodens effloreseirt. Die Abscheidung des Gypses durch Krystallisation kann nur dann geschehen, wenn ziemlich starke Lösungen von Natriumsulfat (10 bis 20 g im Liter) mit doppeltkohlensaurem Kalke reagiren. In ariden Ländern kann die Concentration des Natriumsulfats im Bodenwasser leicht so weit gehen. In der folgenden regenreichen Jahreszeit wird ein Theil der gebildeten Soda fortgeführt, ehe ihre Zersetzung durch krystallinischen Gyps weit fortschreitet[1]).

Ich will noch bemerken, dass die mit Phenolphtaleïn versetzte Natriumsulfatlösung oder Chlornatriumlösung auf Zusatz von Calciumcarbonat sofort eine starke alkalische Reaction giebt, die auch beim Kochen nicht verschwindet. Dabei entsteht aber keine Soda, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist. Nach langer Einwirkung von Calciumcarbonat auf Natriumsulfatlösung wird abfiltrirt und das Filtrat gekocht. Dabei trübt es sich gar nicht, das Filtrat bleibt jedoch alkalisch und verbraucht wenig Normalsäure zur Neutralisation.

auf 1 Liter Wasser sind angewandt		Dauer der Einwirkung in Stunden	Alkalinität in ccm Normalsäure
$CaCO_3$	Na_2SO_4		
20	20	72	1.1
4	20	12	1.0
4	4	12	0.2
4	20 (NaCl)	12	0.6 in diesem Falle ist Na Cl angewandt.

Man sieht, dass die Alkalinität nicht von der Quantität des Calciumcarbonats, sondern von der Quantität des Natriumsulfats abhängt. Da es auch unmöglich ist, dass nach dem langen Kochen noch Gyps und Soda in der Lösung sein können, so glaube ich, dass durch Natriumsulfat und Chlornatrium einfach die Löslichkeit des Calciumcarbonats vergrössert wird. Das titrirte Alkali ist nichts als Calciumcarbonat. Wenn das richtig ist, so muss man die oben angegebene Correction der Versuchsfehler entsprechend höher nehmen.

$\frac{16.}{28.}$ Februar 1896. Odessa. Chem. Laboratorium.

[1]) H. Sidorenko theilte mir mit, dass manchmal im Boden von Odessa grosse Krystalle von Gyps vorkommen, deren Kern aus Calciumcarbonat besteht. Andererseits hat Hr. Prof. Werigo Soda in Odessaer Brunnen aufgefunden.

188. S. Tanatar: Notiz über untersalpetrige Säure.

(Eingegangen am 2. März.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Untersalpetrige Säure lässt sich aus der wässrigen Lösung durch Aether ausziehen. Wird der Aetherauszug mit einer schwachen, mit Natriumacetat versetzten Lösung von salpetersaurem Silber geschüttelt, so entsteht sofort der gelbe Niederschlag des untersalpetrigsauren Silbers.

Untersalpetrige Säure löst sich nicht nur im feuchten, sondern auch im absolut trockenen Aether. Ich habe 0.7—0.8 g untersalpetrigsaures Silber in trockenem, über Natrium destillirtem Aether suspendirt und dann die Lösung gasförmigen Chlorwasserstoffs in eben solchem Aether solange zugesezt, bis das gelbe Silbersalz völlig weiss geworden war. Im ätherischen Filtrate befindet sich die freie Säure, die beim Verdunsten des Aethers an der Luft sich bald als ölige lichtgelbe Tropfen abscheidet. Es gelingt nicht, diese flüssige Säure (unter Aether) durch Abkühlen auf — 19° C. erstarren zu lassen. Nachdem der Aether im Exsiccator vollständig verdunstet war, blieb ein grosser Tropfen gelber Flüssigkeit zurück. Ein Theil dieser Flüssigkeit wurde in Wasser gelöst und gab auf Zusatz von salpetersaurem Silber und Natriumacetat einen reichlichen, rein gelben Niederschlag des Silbersalzes der untersalpetrigen Säure, der in verdünnter Salpetersäure sich vollständig löste. Am anderen Tage war der übrige Theil der flüssigen Säure ohne Rückstand verschwunden; entweder war er verdampft oder er hatte sich in Wasser und Stickoxydul zersetzt.

Einen Theil des für diese Versuche nöthigen Silbersalzes der untersalpetrigen Säure habe ich auf folgende Weise dargestellt. Eine Lösung von 20 g Natriumnitrit und 20 g Baryumacetat in $^1/_2$ L Wasser wird zwischen Platinelektroden elektrolysirt. Es bildet sich unlösliches, krystallinisches untersalpetrigsaures Baryum, das gesammelt, gut gewaschen und dann in möglichst wenig verdünnter Essigsäure gelöst wird, um auf Zusatz von Silbernitrat den charakteristischen gelben Niederschlag des untersalpetrigsauren Silbers zu geben. Leider bekommt man aber auf diese Weise sehr wenig von diesem Salze. Alle Mühe, die Methode ausgiebiger zu machen, war vergeblich.

$\frac{16.}{28.}$ Februar 1896. Odessa, chemisches Laboratorium.

189. W. Preyer: Argon und Helium im System der Elemente.

(Eingeg. am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Welche Orte im System der Elemente den indifferenten Gasen Argon und Helium, sowie dem von Runge und Paschen[1]) ebenfalls im Cleveït-Gase entdeckten, noch nicht benannten Element (mit einem kleineren Molekulargewicht als Helium) anzuweisen sind, ist eine weitreichende Frage. Denn von ihrer Beantwortung kann es abhängen, ob ein Versuch, gewisse Eigenschaften der Elemente als periodische Functionen des Atomgewichts darzustellen, Aussicht auf Erfolg hat. Solange nicht jedem einzelnen Element mit bekanntem Atomgewicht im System ein fester Ort angewiesen worden, sind alle Bemühungen, die Natur dieser Functionen zu ermitteln, verfrüht, da zuvor festgestellt werden muss, wie viele und welche Elemente eine Periode bilden.

Bis jetzt ist in der nach aufsteigendem Atomgewicht geordneten Reihe vom Wasserstoff bis zum Uran nicht eine einzige Periode allgemein anerkannt. Nur dass überhaupt Perioden vorhanden sind, bestreitet Niemand. Man kann aber nicht mehr, wie vor der Entdeckung der beiden Gase mit den Atomgewichten 4 (He) und 20 (Ar), fünf Perioden als gegeben erachten (nämlich: Lithium-Fluor, Natrium-Chlor, Kalium-Mangan, Kupfer-Brom, Silber-Jod), abgesehen davon dass Eisen, Nickel und Cobalt und die Platinmetalle, sowie die seltenen Erdmetalle, bei allen Entwürfen die vorausgesetzte oder erwünschte Symmetrie störten.

Dazu kommt die Nothwendigkeit, das Tellur nicht vor, sondern hinter das Jod zu setzen, weil es nach den zuverlässigsten Bestimmungen (sowohl von Brauner als auch von Staudenmaier) ein Atomgewicht von 127.6 bis 127.7 hat. Auch die specifische Wärme weist darauf hin. Ein Element 125 mit etwas höherer specifischer Wärme und stärker elektronegativ als Tellur ist noch zu entdecken.

Wenn man nun, um diesen neuen Anforderungen gerecht zu werden, ohne an feststehenden verwandtschaftlichen Beziehungen der Elemente zu rütteln, ihr elektrochemisches Verhalten und ihre Werthigkeit zunächst allein berücksichtigt beim Aufsuchen der natürlichen Perioden, so werden in der arithmetisch geordneten Reihe der Atomgewichte vor allem die elektropositiven, die elektronegativen und die elektrisch indifferenten Elemente ebenfalls nach aufsteigendem Atomgewicht zusammenzustellen sein.

---

[1]) Report of the 65. Meeting of the British Association for the advancement of science held at Ipswich 1895. S. 610.

Die folgende Tabelle zeigt das Ergebniss, wenn Wasserstoff und das neue, noch nicht benannte Gas (2) vorangestellt werden.

| | | |

190. M. Conrad: Ueber halogensubstituirte Acetessigester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 9. April.)

Seit der im Jahre 1882 von Duisberg[1]) veröffentlichten Darstellung des Monobromacetessigesters sind über die Eintrittsstelle der Halogene in das Molekül des Acetessigesters von verschiedenen Forschern Untersuchungen angestellt worden, deren Resultate zueinander in Widerspruch stehen. Da der durch directes Bromiren des Acetessigesters erhaltene Dibromacetessigester im Gegensatz zu dem Dichlorester eine Metallverbindung liefert, so erklärte ich[2]) zuerst es für wahrscheinlich, dass bei dem Duisberg'schen Verfahren das Brom in die Acetylgruppe eingreift, während das Chlor in der Methengruppe seinen Platz einnimmt. Diese Ansicht wurde ferner begründet durch die bei der Einwirkung von Kaliumacetat oder Natriumäthylat auf Bromacetessigester nachgewiesene Bildung des Succinylobernsteinsäureesters. Einen weiteren Beweis dafür, dass das Brom an einer anderen Stelle als das Chlor in den Acetessigester eintreten kann, hat Hantzsch[3]) in eleganter Weise durch die Thiazolsynthese erbracht, indem er zeigte, dass mit Thioharnstoff der Monochloracetessigester Methylamidothiazolcarbonsäureester, der Duisberg'sche Monobromacetessigester dagegen Amidothiazylessigester liefert. Nach dieser Methode konnte fernerhin nachgewiesen werden, dass der von Schönbrodt[4]) aus Kupferacetessigester und Brom dargestellte Monobromester nicht mit dem Duisberg'schen identisch ist. Wenn nun auch daraufhin kein Zweifel mehr bestand, dass zwei verschiedene Monobromester existiren, so wurde doch von Nef[5]), von Genvresse[6]) ebenso wie von Haller[7]) der Einwand erhoben, dass bei directer Einwirkung der Halogene auf Acetessigester ein Gemisch von α- und γ- Chlor- bezw. Bromacetessigester entstände. Ferner konnte man noch Bedenken haben über die einheitliche Natur des Schönbrodt'schen Monobromesters, da derselbe mit Natrium Succinylobernsteinsäureester lieferte. Schönbrodt selbst hält zwar diese Reaction nicht für entscheidend für die Stellung des Broms, weil der Zusammentritt zweier Moleküle α- Bromacetessigester zu Succinylobernsteinsäureester auch derartig gedacht werden kann, dass je ein Wasserstoffatom der Acetylgruppe durch das in der α-Stellung befindliche Brom herausgenommen wird. Wenn man aber in dem so ausgiebig bearbeiteten Gebiete der

---

[1]) Ann. d. Chem. 213, 137. [2]) Diese Berichte 16, 1553.
[3]) Diese Berichte 25, 728; Ann. d. Chem. 278, 61.
[4]) Ann. d. Chem. 253, 168. [5]) Ann. d. Chem. 266, 52.
[6]) Diese Berichte 25, R. 204. [7]) Compt. rend. 114, 452.

Acetessigestersynthesen Rundschau hält, dürfte man hierzu kein Analogon finden, so dass die Entstehung des Succinylobernsteinsäureesters ausschliesslich auf Natrium-γ-Bromacetessigester zurückzuführen ist. Das hier mitgetheilte erneute Studium der bromsubstituirten Acetessigester bezweckt also in seinem ersten Theile zunächst die Beseitigung der noch vorhandenen Zweifel über eine recht einfache Frage, die sich nur dadurch complicirte, dass die späteren Forscher die Resultate der früheren nicht genügend berücksichtigten.

Darstellung von Monobromacetessigester.

Von M. Conrad und L. Schmidt.

1. γ-Bromacetessigester.

Versetzt man den mit seinem gleichen bis doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnten Acetessigester bei Zimmertemperatur tropfenweise mit der berechneten Menge Brom, wobei zur Vermeidung von Temperaturerhöhung mit Wasser gekühlt wird, und giesst dann das stark rauchende Reactionsgemisch nach Verlauf von etwa 12 Stunden in kaltes Wasser, so scheidet sich ein schweres, hellgelb gefärbtes Oel ab, das durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser von Bromwasserstoffsäure, durch gelindes Erwärmen von dem Lösungsmittel und mittels Natriumsulfat vom Wasser befreit wird. 20.9 g dieses so gewonnenen Esters schüttelten wir unter Zugabe von Eisstückchen und 10 ccm Wasser mit 8 g feingepulvertem Thioharnstoff. Nach kurzer Zeit entstand eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, aus der wir durch Filtriren und Ausschütteln mit Aether noch etwa 1—2 g unveränderten wahrscheinlich höher bromirten Ester entfernten. Auf Zusatz einer genügenden Menge Ammoniak schied sich hieraus ein gelb-braunes, bald krystallinisch erstarrendes Oel ab. Dasselbe wurde in siedendem Wasser gelöst und von ein wenig brauner schmieriger Substanz abfiltrirt. Nach einiger Zeit krystallisirte eine compacte schwach gelblich gefärbte Masse heraus, die durch nochmaliges Lösen in Aether farblose, bei 94° schmelzende Krystalle lieferte. Sie erwies sich so als reiner μ-Amidothiazylessigester, wie ihn Steude[1]) beschrieben hat. Die Ausbeute betrug 16 g, d. i. 86 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Ein höher schmelzendes Product konnte nicht nachgewiesen werden. Es war also bei der beschriebenen Art der Bromirung des Acetessigesters nur γ-Bromacetessigester entstanden.

Wird dagegen die Lösung des Acetessigesters unmittelbar nach der Bromirung durch Schütteln mit Wasser von Bromwasserstoffsäure befreit, so hat man es, wie dies die Condensation mit Thioharnstoff ergiebt, mit einer Mischung von α- und γ-Bromester zu thun. Die

[1]) Ann. d. Chem. 261, 27.

Menge von α-Verbindung ist um so bedeutender, je grösser die Menge des Lösungsmittels und je niedriger die Temperatur bei der Bromirung war. Dass Steude, trotzdem er die ätherische Lösung sofort mit Wasser ausgeschüttelt hat, mit Thioharnstoff nur μ-Amidothiazylessigester erhalten hat, dürfte wohl davon herrühren, dass er den Bromester nicht unmittelbar nach seiner Bereitung verwendet hat. Dagegen hatte Nef, der ebenso wie Steude arbeitete, ein Gemisch von α- und γ-Ester. Dies wurde vor Kurzem auch von Curtin[1]) nachgewiesen. Das Wesentliche des Duisberg'schen Verfahrens, wodurch reiner γ-Bromester erzielt wird, beruht also darauf, dass das Bromirungsproduct längere Zeit mit Bromwasserstoffsäure zusammen bleibt.

2. α-Bromacetessigester.

Auf die Entstehung von α-Bromacetessigester durch Einwirkung von Brom auf Kupferacetessigester hat zuerst Schönbrodt aufmerksam gemacht. Nach dem Vorausgehenden war zu erwarten, dass unter bestimmten Bedingungen auch bei directer Bromirung des Acetessigesters reiner α-Bromester entstehen konnte. Dies gelang, als wir Acetessigester mit dem doppelten Volum Wasser und Eisbröckelchen versetzten und das Gemisch solange unter 0° abkühlten, bis die berechnete Menge Brom eingetragen und aufgebraucht war. Der hierdurch in fast quantitativer Ausbeute erhaltene farblose Monobromester wurde sofort mehrmals mit Wasser gewaschen und unmittelbar darauf verarbeitet. Seine Condensation mit Thioharnstoff vollzieht sich glatt. 50 g Ester, mit einer kalten Lösung von 19 g Thioharnstoff in 200 ccm Wasser geschüttelt, verschwanden nach wenigen Minuten. Nach kurzer Zeit schied sich das Bromhydrat des μ-Amidomethylthiazolcarbonsäureesters in Form weisser glänzender Kryställchen aus, die allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Die Ausbeute hiervon betrug 41 g. Es wurde in heissem Wasser gelöst und durch Zusatz von Ammoniak der freie Amidomethylthiazolcarbonsäureester gefällt, der sich durch den bei 175° liegenden Schmelzpunkt sofort als rein erwies (Schwefel: Gefunden 17.63 pCt., berechnet 17.20 pCt). Das Filtrat von dem Bromhydrat gab beim Neutralisiren mit Ammoniak noch eine weitere beträchtliche Menge desselben Esters. Im Ganzen wurden hiervon 45 statt 47 g erhalten. Eine niedriger schmelzende Verbindung, die hätte entstehen müssen, wenn nebenbei γ-Bromester vorhanden gewesen wäre, konnte nicht nachgewiesen werden.

Reiner α-Bromacetessigester spaltet nach mehrwöchentlichem Stehen etwas Bromwasserstoff ab und verwandelt sich in die γ-Verbindung, wie dies bereits Hantzsch[2]) nachgewiesen hat. Da Curtin

[1]) Americ. Chem. Journ. 17, 440. [2]) Diese Berichte 27, 355, 3168.

anzunehmen scheint, dass α-Bromester schon bei der Destillation im Vacuum sich in γ-Ester umwandelt, condensirten wir 4.2 g destillirten α-Bromester mit Thioharnstoff und erhielten daraus 3.5 g Amidomethylthiazolcarbonsäureester vom Schmelzpunkt 175°. Wir können somit die Beobachtung von Hantzsch bestätigen, dass für die merkwürdige Umwandlung die Temperatur nicht bestimmend ist. —

α-Bromester giebt mit Natriumäthylat keine Spur von Succinylobernsteinsäureester, während derselbe leicht aus dem γ-Bromester zu gewinnen ist. Die gegentheilige Angabe Schönbrodt's ist nur dadurch zu erklären, dass er mit bereits verändertem α-Bromester operirt hat. —

3. Chloracetessigester.

Nachdem es uns gelungen ist, die Widersprüche über die Natur des Monobromacetessigesters in einfacher Weise aufzuklären, glaubten wir, dass auch der von Allihn dargestellte α-Monochloracetessigester sich in γ-Chlorester umwandeln könne, zumal da nach Haller und Held aus Chloracetessigester und Cyankalium ein Gemisch von α- und γ-Cyanester entsteht. Wir konnten aber aus chlorwasserstoffhaltigem Chloracetessigester, selbst nach sechs Monaten, mit Thioharnstoff nur Amidothiazylcarbonsäureester vom Schmelzpunkt 175° erhalten. Wenn demnach die Beobachtungen von Haller und Held wirklich sich bestätigen, so ist anzunehmen, dass erst der α-Cyanacetessigester vielleicht bei Gegenwart von Blausäure sich in die γ-Cyanverbindung umwandelt. Dass übrigens unter Umständen das Chlor im Acetessigester seinen Platz verändern kann, beweist die von Conrad und Guthzeit[1]) angegebene Thatsache, dass aus Dichloracetessigester beim Bromiren ein Dichlordibromacetessigester entsteht, dem nach seiner Zersetzung in Dichlordibromaceton die Formel

$$Br_2ClC.CO.CHCl.COOC_2H_5$$

zukommt.

4. α-α-Chlorbromacetessigester

erhält man durch Einleiten von Chlorgas in α-Bromacetessigester bis zur Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur. Er stellt in reinem Zustand ein farbloses Oel dar. Behandelt man ihn mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Krystalle ab. Dieselben besitzen einen süsslichen Geschmack und schmelzen bei 117°. Hierdurch, sowie durch die Analyse (Gefunden: N 8.32 pCt., berechnet: 8.12 pCt.) erwiesen sie sich als Chlorbromacetamid. Diese Zersetzung spricht dafür, dass das Chlor in die α-Stellung eingetreten ist.

[1]) Diese Berichte 16, 1552.

5. α-α-Dibromacetessigester.

Dass sowohl beim α- wie γ-Bromester durch weitere Bromirung das Brom an das mittelständige Kohlenstoffatom tritt, ist bereits von Epprecht[1]) nachgewiesen worden. Für die Constitution des α-α-Dibromesters war dessen Ueberführung in Methylsynglyoximcarbonsäureester maassgebend. Als einen weiteren Beweis hierfür können wir anführen, dass aus diesem Ester sich durch conc. Ammoniakflüssigkeit Dibromacetamid abspaltet. Dasselbe wurde durch seinen bei 156° liegenden Schmelzpunkt und durch die Analyse (Gefunden: N 6.60 pCt., berechnet 6.45 pCt.) erkannt.

Durch Condensation von einem Mol. α-α-Dibromacetessigester mit 2 Mol. Thioharnstoff entsteht μ-Amidomethylthiazolcarbonsäureester. Schmelzpunkt 175°. Schwefel: Gefunden 17.25 pCt., berechnet 17.20 pCt. Es dient also ein Molekül Thioharnstoff zur Reduction in Monobromester, genau so wie dies von Steude[2]) bei der Dibrombrenztraubensäure beobachtet wurde.

Bromirung von Methylacetessigsäuremethylester

von M. Conrad und A. Kreichgauer.

Roubleff[3]) hat dargethan, dass Chlor und Brom bei gewöhnlicher Temperatur verschiedene Wasserstoffatome in den monoalkylsubstituirten Acetessigestern vertreten und dass ersteres α-, letzteres γ-Derivate bildet, und stimmt so mit der zuerst von Conrad ausgesprochenen Ansicht überein. Im Gegensatz hierzu behauptet Nef[4]) hinwiederum, dass bei der Einwirkung von Brom auf monoalkylsubstituirte Acetessigester hauptsächlich α-Bromester entständen. Aus den schon beschriebenen Erfahrungen erhellt, dass die Bildung von α- oder γ-Estern von den bei der Bromirung eingehaltenen Bedingungen abhängig sein wird.

6. γ-Brommethylacetessigsäuremethylester.

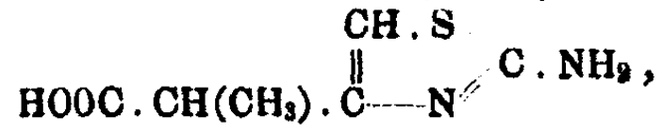
Lässt man die berechnete Menge Brom zu Methylacetessigsäuremethylester tropfenweise hinzufliessen und befreit nach etwa 12 Stunden das erhaltene Product durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von Bromwasserstoff, so gewinnt man reinen γ-Bromester. Dies lässt sich leicht durch dessen Condensation mit Thioharnstoff beweisen. Als wir 20.9 g dieses Esters mit einer Lösung von 9 g Thioharnstoff in 100 ccm Wasser schüttelten, verschwand derselbe innerhalb weniger Minuten fast vollständig. Von einer kleinen höchstens 1 g betragenden Menge unveränderten Esters wurde abfiltrirt. Aus der klaren wässrigen Lösung fällt Ammoniak einen weissen krystallinischen Körper. Das

---

[1]) Ann. d. Chem. **278**, 84.
[2]) Ann. d. Chem. **261**, 22.
[3]) Ann. d. Chem. **259**, 256.
[4]) Ann. d. Chem. **266**, 90.

Filtrat hiervon scheidet nach einen Tagen noch eine weitere Quantität ab. Die Ausbeute an lufttrockener Substanz entsprach nahezu der Theorie (17.2 g statt 18.6 g).

Der so erhaltene μ-Amidothiazylpropionsäureester,



krystallisirt aus methylalkoholischer Lösung in farblosen Prismen, die glatt bei 130° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_2SN_2$.

Procente: N 14.79, S 17.21.

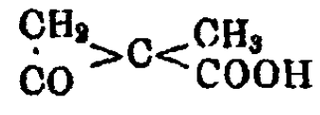
Gef. » » 15.00, » 17.58.

Wenn es Roubleff gelang, seinen γ-Brommethylacetessigester zu erhalten, trotzdem er sofort nach der Bromirung den Bromwasserstoff entfernte, so ist doch zur Gewinnung eines reinen Präparates unsere Methode als die sichere vorzuziehen.

Der γ-Brommethylacetessigsäuremethylester ist ein farbloses, die Augen zu Thränen reizendes Oel, das sich durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade grösstentheils in Tetrinsäure umwandelt. Wir werden auf die Beschreibung seiner weiteren Eigenschaften in einer zweiten Mittheilung nochmals zurückkommen.

7. α-Brommethylacetessigsäuremethylester.

Wird Methylacetessigsäuremethylester mit ungefähr dem doppelten Volum Wasser, dem man zweckmässig noch Eisstückchen beigiebt, in einer Kältemischung bromirt, so dass die Temperatur nicht über 0° steigt, so erhält man nach sofortigem Waschen mit Wasser reinen α-Bromester. Derselbe reagirt zum Unterschied von γ-Ester nicht mit Thioharnstoff. Nach vierwöchentlichem Stehen am Licht scheiden sich aus dem Ester Krystalle ab, die sich durch den bei 189° liegenden Schmelzpunkt als Tetrinsäure erwiesen. Versetzt man jetzt das Oel mit einer entsprechenden Quantität Thioharnstofflösung, so erhält man neben noch unveränderten Estern schon eine ziemliche Quantität Amidothiazylpropionsäureester. Nach weiteren vier Wochen konnte durch dieses Verfahren nachgewiesen werden, dass etwa die Hälfte des α-Esters sich in die γ-Verbindung umgewandelt hatte. Im Gegensatz zum γ-Ester entsteht aus dem α-Ester durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nur wenig Tetrinsäure. Wahrscheinlich kann sich diese nur aus vorher umgewandeltem γ-Ester bilden. Nimmt man für die Tetrinsäure die von Wolff[1]) vorgeschlagene Formulirung:



[1]) Diese Berichte 26, 2220.

an, so ist leicht einzusehen, dass aus dem γ-Bromester, der noch ein an der Methengruppe vorhandenes bewegliches Wasserstoffatom besitzt, eher Bromwasserstoff abgespalten werden muss, als aus dem α-Bromester. —

Ueber die Eigenschaften und die Reactionsfähigkeit der bromsubstituirten Alkyl- und Dialkylacetessigester, sowie deren Verwendung zur Synthese werden wir in einer weiteren Mittheilung berichten.

---

191. Hugo Eckenroth und Georg Koerppen: Ueber einige Derivate des *o*-Benzoësauresulfinids (Saccharin).

[Mittheilung aus dem chem. Institut zu Ludwigshafen a/Rh.]

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die leichte Umsetzung, welche zwischen sauerstoffhaltigen Halogenverbindungen und Saccharinnatrium stattfindet[1]), veranlasste uns, auch andere Halogenverbindungen, sowohl der Fett- als auch der aromatischen Reihe, auf dasselbe einwirken zu lassen.

1. Benzyl-*o*-benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N\,.\,CH_2C_6H_5$.

20 g bei 150° getrocknetes krystallwasserfreies Saccharinnatrium wurden mit einem starken Ueberschuss von Benzylchlorid ca. 20 Std. am Rückflusskühler erhitzt. Zur Entfernung des überschüssigen Benzylchlorids wurde dasselbe mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand zur weiteren Reinigung mehrmals mit Wasser ausgekocht. Das Einwirkungsproduct, welches anfangs aus einer hellgelben zähflüssigen Masse bestand, wurde nach und nach hart und bildete zuletzt einen festen Kuchen. Derselbe wurde in kochendem Alkohol gelöst, einige Zeit mit Thierkohle gekocht und krystallisirten dann aus dem farblosen Filtrate glänzende, durchsichtige Nadeln. Dieselben schmelzen glatt bei 118° C. Das Benzyl-*o*-benzoësäuresulfinid ist in den bekannten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Es schmeckt nicht süss.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_3SN$.

Procente: C 61.54, H 4.02, N 5.16, S 11.72.

Gef. » » 61.29, » 4.24, » 5.31, » 11.75.

2. Benzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2NHCH_2C_6H_5\end{matrix}$.

Erwärmt man Benzyl-*o*-benzoësäuresulfinid mit alkoholischer Natronlauge einige Zeit auf dem Wasserbade, so löst sich die Benzylverbindung vollkommen auf und geht in das Natriumsalz der Ben-

---

[1]) Eckenroth und Klein, diese Berichte 29, 329.

zyl-*o*-amidosulfobenzoësäure über, welches in Wasser äusserst leicht löslich ist. Auf Zusatz von verdünnter Säure wird die freie Benzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure als Oel abgeschieden, welches nicht krystallisirbar ist. Die Benzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die freie Säure mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd erwärmt und krystallisirte das Salz in feinen, rosettenförmig gruppirten Nädelchen aus.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4NSNa$.

Procente: Na 7.34.
Gef. » » 7.56.

Baryumsalz der Benzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure.

Die Säure wurde wie vorher in Wasser suspendirt und heiss mit frisch bereitetem Barytwasser neutralisirt. Beim Erkalten fällt das Baryumsalz in Form eines krystallinischen Pulvers aus, das unter dem Mikroskop betrachtet durchsichtige Täfelchen bildet.

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes: Ber. für $(C_{14}H_{12}O_4SN)_2Ba$

Procente: Ba 19.65.
Gef. » » 19.29.

3. *p*-Nitrobenzyl-*o*-benzoësäuresulfinid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NCH_2C_6H_4NO_2.$$

10 g wasserfreies Saccharinnatrium wurden mit 9 g *p*-Nitrobenzylchlorid innig verrieben und in einem Kolben vorsichtig im Oelbade auf eine Temperatur von 200° erhitzt, wobei die Masse anfängt zu schmelzen. Die Operation muss sehr vorsichtig vorgenommen werden, da bei zu raschem Erhitzen oder bei zu hoher Temperatur das Product sich sehr leicht zersetzt und die Ausbeute wesentlich verringert wird. Beim Erkalten bildet das Reactionsproduct eine feste gelbe Masse, die mit Wasser zur Entfernung des Chlornatriums ausgekocht wird. Der Rückstand wird zuerst aus Eisessig, später aus Alkohol zur vollständigen Reinigung umkrystallisirt. Er bildet hellgelbe feine Nadeln, die bei 175.5—176° schmelzen. Das *p*-Nitrobenzyl-*o*-benzoësäuresulfinid ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol, in siedendem Eisessig und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_5SN_2$.

Procente: C 52.83, H 3.14, N 8.80, S 10.06.
Gef. » » 52.62, » 3.31, » 9.01, » 10.18.

4. *p*-Nitrobenzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2NHCH_2C_6H_4NO_2\end{matrix}.$$

Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzyl-*o*-benzoësäuresulfinid mit alkoholischer Natronlauge bildet sich analog der vorhergehenden Benzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure die *p*-Nitrobenzyl-

o-amidosulfobenzoësäure, die nach dem Ansäuern der verdünnten Lösung zunächst als Oel ausfällt, welches nach einiger Zeit sich in feine Nadeln verwandelt. Zur Reinigung werden dieselben aus heissem Wasser umkrystallisirt und bilden schwach gelblich gefärbte Krystalle. Die Säure besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; sie beginnt bei 152° zu erweichen und schmilzt dann bei 170°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, in Aether und Benzol nahezu unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_6SN_2$.

Procente: C 50.00, H 3.57, N 8.33, S 9.52.
Gef. » » 49.83, » 3.71, » 8.60, » 9.57.

Kaliumsalz der *p*-Nitrobenzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOK\\SO_2NHCH_2C_6H_4NO_2\end{matrix}$$

Aus einer heissen wässrigen Lösung der Säure, die mit Kalilauge neutralisirt wurde, fällt beim Erkalten das Kalisalz in Form von glänzenden, durchsichtigen Rhomben aus, die zur vollständigen Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_6SN_2K$.

Procente: K 10.42.
Gef. » » 10.61.

Baryumsalz der *p*-Nitrobenzyl-*o*-amidosulfobenzoësäure,
$(C_{14}H_{11}O_6SN_2)_2Ba$.

Vermischt man eine neutrale siedende Ammoniumsalzlösung mit einer conc. Chlorbaryumlösung, so fällt beim Erkalten das Baryumsalz in Form von glänzenden, durchsichtigen Tafeln aus, die aus heissem Wasser zur vollständigen Reinigung umkrystallisirt werden.

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes: Ber. für $(C_{14}H_{11}O_6SN_2)_2Ba$

Procente: Ba 16.97.
Gef. » » 17.04.

5. Acetyl-*o*-benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.CO.CH_3$.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Saccharinnatrium war es uns nicht möglich, trotz Einhaltung der verschiedenartigsten Bedingungen, ein Acetylsaccharin zu erhalten. Wir erhielten stets Benzoësäuresulfinid statt der erwarteten Acetylverbindung und dürfte dieses negative Resultat wohl mit der Anwesenheit kleiner Mengen Essigsäure im Acetylchlorid zusammenhängen. Ganz anders verläuft jedoch die Reaction, wenn man statt Acetylchlorid Essigsäureanhydrid verwendet. Schon beim Uebergiessen des Saccharinnatriums mit Anhydrid tritt eine starke Erwärmung ein und Bildung des Acetylderivates. Zur Vollendung der Reaction wird noch einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Der gebildete Krystallbrei wird

nun so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis er nicht mehr sauer reagirt, und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Acetylbenzoësäuresulfinid bildet glänzend-weisse Blättchen, in siedendem Wasser und Alkohol ziemlich löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_7O_4NS$.

Procente: C 48.00, H 3.11, N 6.22, S 14.22.

Gef. » » 47.63, » 3.45, » 6.54, » 14.31.

6. Spaltungsversuche.

Mit verdünnter Natronlauge gekocht spaltet sich das Acetylbenzoësäuresulfinid nicht analog wie bei den vorhergehenden Verbindungen in eine Acetyl-*o*-amidosulfobenzoësäure, sondern wird glatt in essigsaures Natrium und Saccharin zerlegt, welch letzteres beim Ansäuern der wässrigen Lösung mit Salzsäure ausfällt. Die Acetylgruppe scheint sehr lose an das Benzoësäuresulfinid gebunden zu sein, denn es gelingt die Spaltung ebenfalls durch einmaliges Aufkochen mit Salzsäure unter Regenerirung von Saccharin und Essigsäure.

7. Einwirkung von Aethylenbromid auf Saccharinnatrium.

Erhitzt man Sacharinnatrium mit einem grösseren Ueberschuss von Aethylenbromid im geschlossenen Rohr auf 170° einige Stunden lang, so findet fast keine Umsetzung statt. Giebt man jedoch zu dem Aethylenbromid einige Cubikcentimeter Alkohol, so tritt lebhafte Reaction ein, und man erhält vorzugsweise Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid neben kleinen Mengen Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinid [1]), $C_7H_4O_3S:N.CH_2.CH_2.N:C_7H_4O_3S$.

Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.C_2H_4Br$.

Dasselbe bildet weisse, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 96°, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in den bekannten Lösungsmitteln sind. Die Brombestimmung ergab etwas ungenaue Resultate, hervorgerufen durch kleine Mengen des anhaftenden Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinids, von welchem es sehr schwierig zu trennen ist.

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_3NSBr$.

Procente: Br 27.58.

Gef. » » 26.49.

Die Untersuchung des Aethylendi-*o*-benzoësäuresulfinids konnte noch nicht weitergeführt werden, da uns zu geringe Mengen zur Verfügung standen, doch hoffen wir in Kürze darüber, sowie über einige andere Verbindungen des *o*-Benzoësäuresulfinids berichten zu können, und möchten uns dieses Thema zur weiteren Erforschung vorbehalten.

[1]) Gabriel, diese Berichte 20, 2224.

192. Eug. Bamberger: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. April.)

Ich theilte in einer besonderen Notiz (diese Ber. 29, 608) kürzlich mit, dass Hr. Hantzsch bei Berechnung einiger kryoskopischer, von mir nicht wiederholter, sondern nur nachberechneter Versuche einen Fehler gemacht habe, in Folge dessen die Ionenzahlen der diazobenzolsulfonsauren Salze in Wirklichkeit andere sind als die von ihm angegebenen. Ich werde nun soeben durch meinen Assistenten Dr. Meyenberg brieflich[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass der Rechenfehler auf unserer Seite, nicht aber auf der des Hrn. Hantzsch ist. (Selbstverständlich liegt daher auch kein Grund vor, an der Correctheit jener kryoskopischen Bestimmungen zu zweifeln.)

Ich bedauere ausserordentlich, Hrn. Hantzsch in diesem Punkte Unrecht gethan zu haben.

Zu meiner Entschuldigung darf ich wohl anführen, dass ich mich seiner Zeit zur Publication jener vermeintlichen Correction nicht eher entschloss, als nachdem mein Rechnungsresultat von 4 anderen Chemikern unabhängig nachgeprüft und bestätigt worden war. An der Richtigkeit einer von 5 Leuten ausgerechneten Zahl glaubte ich natürlich nicht zweifeln zu sollen. Ein höchst merkwürdiger Zufall wollte, dass wir sämmtlich denselben (ganz groben) Rechenfehler begingen.

Ich brauche nicht hinzuzufügen, dass (wie auch aus den Schlussworten meiner damaligen Notiz bereits klar zu ersehen ist) die Frage nach der kryoskopisch ermittelten Ionenzahl, um welche es sich hier handelt, nach meiner Ansicht für die Diazocontroverse gleichgültig ist und dass selbstredend meine ebenfalls in jenem Heft der »Berichte« befindliche Experimentalkritik der neueren Hantzsch'schen Arbeiten von der heutigen Angelegenheit nicht berührt wird.

Sachlich ist der Gegenstand der letzteren ohne jede Bedeutung; gleichwohl bedauere ich auf's Tiefste, Hrn. Hantzsch ganz unberechtigter Weise Irrthümer bei seinen kryoskopischen Untersuchungen vorgeworfen zu haben.

---

[1]) Dieselbe Nachricht erhalte ich im gleichen Moment durch eine mir aus Zürich nachgeschickte Würzburger Depesche. Nachträglich erfahre ich noch, dass auch die Mittheilung meines Assistenten (indirect) auf Hrn. Hantzsch zurückzuführen ist.

Nachschrift: Ich benutze die Gelegenheit, um einen Druckfehler zu corrigiren, welcher sich in der eben erschienen Arbeit von Bamberger und Knecht: »Reduction der Nitro- zur Hydroxylamingruppe« befindet, (diese Berichte 29). Dort gehört in der Fussnote S. 863 das Komma nicht hinter, sondern vor das Wort »kaum«. Durch diesen Druckfehler ist der Sinn des Satzes gerade in das Gegentheil verkehrt worden.

193. A. Schuster und Joh. Pinnow: Ueber Derivate des α-Diamidodimethylanilins.

(Eingegangen am 13. April.)

In einer früheren Mittheilung[1]) hat der Eine von uns eine eingehendere Untersuchung des aus α-Diamidodimethylanilin und Essigsäureanhydrid erhaltenen Methyläthenylacetylamidophenylenamidins in Aussicht gestellt. Dazu war vor allem eine bessere Darstellungsweise von α-Dinitrodimethylanilin nothwendig; denn die Mertens'sche Vorschrift[2]) erwies sich nicht als durchaus zuverlässig, da gewöhnlich beim Arbeiten nach derselben das von van Romburgh[3]) beschriebene α-Dinitromethylanilin (Schmp. 176°) erhalten wurde:

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.37.

Gef. » » 42.64, 42,14 » 3.79, 3,79, » 21.89.

Nach folgendem Verfahren gewinnt man etwas mehr als die gleiche Menge reinen Dinitrokörpers als man Dimethylanilin angewandt hat (z. B. 230 g aus 200 g).

7 g Dimethylanilin werden in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure 3 Vol. Wasser) gelöst, die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt und bei 10—15° mit 150 ccm Salpetersäure von 30 pCt. versetzt. Nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit unter Steigerung der Temperatur um ca. 10° gelb, dann braunroth, trübt sich und alsbald scheidet sich Dinitrodimethylanilin in feinen Krystallnadeln aus. Nach weiterem halbstündigen Stehen in der Kälte wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Löst man das Dimethylanilin statt in 50 in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure — natürlich alsdann ohne weiteren Wasserzusatz —, so kann man bei etwas höherer Temperatur und in grösserem Maassstabe arbeiten ohne Beeinträchtigung der Ausbeute oder der Reinheit des Präparates.

Die bei der Reduction des Dinitrodimethylanilins erhaltene Lösung ist nach dem Entfernen des Zinns unter Einleiten von Schwefelwasserstoff einzudampfen, das Diamidodimethylanilin aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung unter Aether zunächst mit fester Soda, dann mit concentrirter Sodalösung abzuscheiden, da die Base nur schwer vollständig dem Wasser durch Aether entzogen wird. Auch Sättigung der wässrigen Lösung mit Kochsalz ist bei ungenügender Concentration von Vortheil. Der trockene Aetherrückstand wird am besten unter vermindertem Druck destillirt. α-Diamidodimethylanilin geht

[1]) Joh. Pinnow und G. Pistor, diese Berichte 27, 607.
[2]) Diese Berichte 19, 2123. [3]) Rec. d. trav. chim. 8, 273.

bei 178° (unc.) unter 22 mm Druck über; beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zersetzte sich der grösste Theil.

Zur Darstellung von Methyläthenylacetylamidophenylenamidin wird die Base in die 4—5fache Menge siedenden Essigsäureanhydrids unter Umschwenken eingetragen und das Gemisch noch 4 Stunden im Sieden erhalten. Dann wird die Hälfte abdestillirt, der Rückstand unter Wasserzusatz eingeengt und mit Soda gefällt; der gewaschene, lufttrockene Niederschlag wird in lauwarmem Methylalkohol (2 ccm auf 1 g Substanz) gelöst und mit dem 5—6 fachen Volumen Aether gefällt; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist dann der Körper rein. Aus der Methylalkohol-Aetherlösung scheidet sich erst bei tagelangem Stehen die von Wurster und Sendtner[1]) beschriebene Substanz aus.

Eine einfachere Trennung beider Körper sollte auf den Umstand gegründet werden, dass das von Wurster und Sendtner beschriebene Reactionsproduct ein Monoacetylderivat gemäss der Untersuchung dieser Forscher ist, also noch eine freie Amidogruppe enthält, die sich diazotiren lassen musste. Doch missglückte der diesbezügliche Versuch, und da jene Substanz weder die Rothfärbung mit Eisenchlorid gab noch die Methylenblaureaction, so konnte in derselben nicht recht eine freie Amidogruppe sich vorfinden. Das bestätigte die Elementaranalyse der trockenen, aus Essigäther umkrystallisirten Substanz. (Schmp. 151.5—152.5° uncorr.)

Analyse: Ber. für Diacetyldiamidodimethylanilin, $C_{12}H_{17}N_3O_2$.

Procente: C 61.27, H 7.23, Na 17.87.

Gef. » » 60.99, 60.96, » 7.56, 7.44, » 18.04.

Aus Wasser krystallisirt die Substanz 2 Mol. mit 3 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $2\,C_{12}H_{17}N_3O_2 + 3$ aq.

Procente: aq 10.30.

Gef. » » 10.30, 10.43.

Nach Wurster und Sendtner krystallisirt der Körper mit einem Molekül Wasser.

Endlich ergab eine Molekulargewichtsbestimmung, ausgeführt mit der trockenen Substanz in Eisessig:

Ber. 235, Gef. 210.

Um zu ermitteln, in welchem Grade die Einwirkung von Essigsäureanhydrid brauchbar ist zur Charakterisirung von *o*-Diaminen, in welchen eine der Amidogruppen frei, die andere völlig alkylirt ist, wurde eine Operation quantitativ durchgeführt. Dieselbe lieferte 37 pCt. der Theorie reines Condensationsproduct und 36.8 pCt. aus Wasser umkrystallisirtes (also nicht völlig reines) Diacetylderivat.

[1]) Diese Berichte **12**, 1806.

Aus dem Methyläthenylacetylamidophenylenamidin wird durch Kochen mit Salzsäure die Acetylgruppe abgespalten; die Base wird mit Kali abgeschieden, in Chloroform aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren aus Wasser wiederholt umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 167—168° (uncorr.) und ist die frühere Angabe (Diese Berichte **27**, 607) dementsprechend zu corrigiren.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3$.

Procente: C 67.08, H 6.83, N 26.09.

Gef. » » 66.65, » 7.03, » 26.19.

Die Base ist leicht löslich in heissem Wasser und Chloroform, mässig in den kalten Solventien schwer in Aether. Ihr Pikrat gelbbraune Nadeln aus Eisessig, schmilzt nach vorheriger starker Bräunung unter Aufschäumen bei 248° (uncorr.).

In heissem Wasser, Aethyl- und Amylalkohol sowie Essigäther ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 46.15, H 3.59.

Gef. » » 45.94, » 3.90.

Ihre Diazoverbindung ist recht beständig; deren Lösung sowie des Platindoppelsalzes lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, kochen. E. Lellmann und R. Heiler[1]) haben gezeigt, dass man in den den Primulinring  enthaltenden Azofarbstoffen das Schwefelatom ersetzen kann durch die Imidogruppe, ohne denselben die Fähigkeit, von der ungebeizten, vegetabilischen Faser fixirt zu werden, zu nehmen. Da nun das Methyläthenylamidophenylenamidin auch den Imidazolring enthält, wie das von den genannten Autoren untersuchte Amidobenzenylphenylenamidin, so lag es nahe, gelegentlich die Frage zu beantworten, ob schlechterdings diesem Ringe die Eigenschaft zukommt, den ihn enthaltenden Azofarbstoffen Substantivität zu verleihen. Unterschied sich doch der von uns dargestellte Körper vom Amidobenzenylphenylenamidin dadurch, dass das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Methyl ersetzt war, die zu diazotirende Imidogruppe an dem mit zwei Kohlenstoffatomen am Imidazolring betheiligten Benzolkern haftete statt an der Benzenylgruppe und endlich diese letztere durch einen rein aliphatischen Complex ersetzt war. Trotzdem wird der mit β-Naphtylamin erhaltene Azofarbstoff von ungebeizter Baumwolle angenommen und erst bei längerem Kochen mit starker Seifenlösung entfernt. Der Farbstoff krystallisirt aus Anilin in hellrothen bis orangefarbenen Nadeln mit schwach grünlichem Reflex, die bei 260° (uncorr.) unter Aufschäumen schmelzen.

[1]) Diese Berichte 26, 2759.

Analyse: Ber. für $CH_3C\overset{CH_3}{\underset{N}{<}}\overset{}{\underset{}{>}}N>C_6H_3N:N.C_{10}H_6NH_2$.

Procente: N 22.22.

Gef. » » 21.92.

Das Methyläthenylamidophenylenamidinchlorhydrat krystallisirt aus Methylalkohol in noch nicht bei 260° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3$, 2 H Cl.

Procente: H Cl. 31.20.

Gef. » » 30.85.

Methyldiäthenyltetramidobenzol.

Das Methyläthenylacetylamidophenylenamidin wird in seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure (1 : 10) unter guter Kühlung mit der berechneten Menge gewöhnlicher Salpetersäure nitrirt, die Lösung in Wasser gegossen, die Base mit Soda abgeschieden, auf Coliertuch filtrirt, gewaschen, erst zur völligen Entfernung des Glaubersalzes aus Wasser, zur Beseitigung höher nitrirter Producte aus Alkohol (den Schmelzpunkt beeinflussten dieselben nicht, ihr Vorhandensein wurde durch die Analyse festgestellt) und endlich aus Eisessig, der ein oder zwei (?) Isomere leichter löst, umkrystallisirt. Das Methyläthenylnitroacetylamidophenylenamidin scheidet sich aus Eisessig zunächst in zu Warzen vereinigten, feinen, hellgelben Nadeln, dann, indem diese wieder in Lösung gehen, in derben Krystallen ab, welche ein Molekül Krystalleisessig enthalten und getrocknet bei 220—221° (uncorr.) schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, heissem Alkohol und Eisessig, mässig in den letzten kalten Solventien, heissem Wasser und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_4O_3$.

Procente: C 53.23, H 4.84, N 22.58.

Gef. » » 53.03, 53.46, » 5.01, 5.33, » 23.09.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_4O_3 + C_2H_4O_2$.

Procente: $C_2H_4O_2$ 19.48.

Gef. » » 19.85.

Durch Kochen mit starker Salzsäure wird die Acetylgruppe abgespalten; das Methyläthenylnitramidophenylenamidin wird mit Soda gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt: Feine bordeauxrothe Nadeln vom Schmp. 251—252° (uncorr.), die sich leicht in Aceton, heissem Alkohol und Wasser, mässig in den letzten kalten Solventien, Benzol, Aether und Ligroïn lösen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_4O_2$.

Procente: C 52.43, H 4.85, N 27.18.

Gef. » » 52.17, » 5.19, » 27.85.

Aus dem folgenden Versuche ergiebt sich, dass die Nitrogruppe der Amido- bezw. Acetylamidogruppe benachbart ist; doch muss unentschieden bleiben, welche der beiden möglichen Stellen dieselbe einnimmt.

Das Methyläthenylnitroacetylamidophenylenamidin wird zwei Stunden mit Zinn und Eisessig gekocht, die Masse mit Salzsäure versetzt und nach dem Entfernen von Essigsäure und Zinn mit Quecksilberchlorid gefällt. Das Quecksilberchloriddoppelsalz des Methyldiäthenyltetramidobenzolchlorhydrates, lanzettenförmige Nadeln aus verdünnter Salzsäure, schmilzt bei 211—212° (uncorr.)

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}N_4$, 2 HCl. 2 $HgCl_2$.

Procente: Hg 49.08.

Gef. » » 48.25.

Nach dem Fällen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und starkem Einengen wird die Base nicht durch Soda, sondern nur durch Alkali abgeschieden, was allem Anscheine nach auf die wasserentziehende Wirkung starker Lauge zurückzuführen ist. In den Alkoholen ist das Methyldiäthenyltetramidobenzol spielend, mässig in heissem Wasser, schwer in kaltem und in organischen Solventien, Alkohole ausgenommen, löslich. Aus Wasser kommt es nur schwierig in feinen, noch nicht bei 260° schmelzenden Nadeln heraus, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie erst bei anhaltendem Trocknen (110—120°) abgeben.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_4$.

Procente: C 66.0, H 6.0, N 28.0.

Gef. » » 66.24, » 6.43, » 28.05.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_4 + 1$ aq.

Procente: aq 8.26.

Gef. » » 8.34.

Das Methyldiäthenyltetramidobenzolchlorhydrat bildet ein in gelbrothen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Frankfurt a. O.-Berlin, März 1896.

194. A. Hantzsch und D. Gerilowski: Notiz betr. die Ionenzahl der diazosulfonsauren Salze.

(Eingegangen am 8. April.)

In einer gleichbetitelten Abhandlung[1]) hat Hr. Bamberger behauptet, dass »die kryoskopischen Zahlen der zwei isomeren Salze $C_6H_4<^{N_2ONa}_{SO_3Na}$, welche Hr. Hantzsch in der besprochenen Abhandlung[2]) aufführt, sämmtlich falsch sind, und zwar in Folge eines Rechenfehlers«. Einen Beweis für diese Anschuldigung erbringt Hr.

[1]) Diese Berichte 29, 608.

[2]) Hantzsch und Gerilowski, diese Berichte 28, 2002. Hrn. Bamberger's Angriffe werden aus Gründen, die von seinem Standpunkte aus begreiflich sind, ausschliesslich gegen meine Person gerichtet. Dem berechtigten Verlangen des Hrn. Gerilowski, gemeinsam zu erwidern, habe ich um so

Bamberger nicht; er begnügt sich damit, unseren angeblich falschen Ionenzahlen seine angeblich richtigen Zahlen gegenüberzustellen [1]).

Wir verzichten auf eine nochmalige Anführung der zwei Versuchsreihen (mit Syn- und Antisalz) unserer neun Einzelversuche. Ein Jeder kann die Rechnungen controliren. Unsere Zahlen sind richtig; die angeblichen Controlzahlen des Hrn. Bamberger sind falsch. Und zwar erstens in Folge eines logischen Fehlers, durch Verwendung eines falschen Ansatzes, zweitens in Folge eines elementaren Rechenfehlers, durch Verschiebung des Decimalkommas um eine Stelle. Bekanntlich ist

$$\frac{\text{Berechnetes Molekulargewicht}}{\text{Gefundenes Molekulargewicht}} = \text{Ionenzahl.}$$

Hrn. Bamberger's Zahlen erhält man nach der sinnlosen Formel

$$\frac{\text{Gef. Mol.-Gew.}}{\text{Ber. Mol.-Gew.}} \times 10 = \text{Ionenzahl.}$$

Dass dieselben ein höchst merkwürdiges Resultat bedeuten — sie nähern sich nicht, wie nothwendig zu erwarten, einer ganzen Zahl, sondern betragen im Mittel fast genau 3,5 — macht Hrn. Bamberger nicht bedenklich; ebenso wenig der Umstand, dass danach die Dissociation bei zunehmender Concentration ebenfalls zunehmen würde, statt, wie allgemein bekannt, abzunehmen. Er fährt im Gegentheil fort:

»Meine Controle zeigt aber nicht allein, dass die kryoskopischen Bestimmungen falsch berechnet, sondern auch, dass sie nicht richtig ausgeführt sein können. Die (aus Versuchen gleicher Concentrationen) correct (!) berechneten *i*-Werthe führen nämlich zu dem Schluss, dass das Iso- (»Anti«)-salz stärker hydrolytisch gespalten ist, als das normale (»Syn«)-Salz, d. i. sie stehen in Widerspruch mit der Erfahrung.«

und fordert weiterhin die Wiederholung und Berichtigung unserer kryoskopischen Versuche.

Sachlich haben wir diesen Auslassungen nichts hinzuzufügen. Irrthümer zu begehen ist möglich und verzeihlich. Allein auf Grund falscher sogen. Control-Rechnungen richtige Versuche als falsch hinzustellen und die Glaubwürdigkeit und Gewissenhaftigkeit eines wissenschaftlichen Gegners anzutasten — dies Vorgehen steht wohl ohne Beispiel da.

---

mehr entsprechen müssen, als derselbe an der, Hrn. Bamberger nicht einmal nach unserer Vorschrift geglückten, subtilen Reindarstellung und Untersuchung des ersten normalen Diazotates viel mehr Antheil hat, als ich selbst. Hantzsch.

[1]) Hr. Bamberger sagt zwar in einer Fussnote: »Meine heutige Notiz zeigt, wie nothwendig die Angabe von Versuchszahlen ist, die leider dieser Zeitschrift bei Analysenangaben zu fehlen pflegen« — belegt aber hier, wo ihm »glücklicher Weise eine Controle möglich war«, und wo dies unbedingt zu verlangen wäre, seine Rechnung nicht durch Zahlen.

195. A. Hantzsch und D. Gerilowsky: Zur Kenntniss normaler Diazometallsalze.

(Eingegangen am 9. April.)

In einer gleichbetitelten Abhandlung[1]) will Hr. Bamberger durch zahlreiche »Nachprüfungen« unserer Versuche über die stereoisomeren Salze aus Diazosulfanilsäure[2]) angeblich bewiesen haben:

»Sämmtliche oben bezeichneten Angaben sind auf fehlerhafte Versuche zurückzuführen und aus der Literatur zu streichen — womit auch die zu Gunsten der sterischen Hypothese gezogenen Schlussfolgerungen in Wegfall kommen.«

Wir werden hiermit nachweisen, dass, von einem einzigen, gleichzeitig von uns selbst bereits berichtigten Versehen abgesehen, in allen anderen wesentlichen Punkten nicht wir uns »so grob getäuscht haben«, sondern Hr. Bamberger.

Unsere als »sämmtlich falsch« bezeichneten Versuche über das chemische Verhalten der Diazosulfanilsäure gegen Basen und umgekehrt über das Verhalten ihrer Metallsalze gegen Säuren hatten wir in unserer angegriffenen Arbeit nur deshalb in möglichster Knappheit angeführt, weil chemische Reactionen allein, ohne Berücksichtigung physikalischer Methoden, überhaupt für die Entscheidung der einschlägigen Fragen über die Constitution der betr. Diazokörper unzureichend, also unwesentlich sind[3]).

Zur Zurückweisung obiger Anschuldigungen müssen wir unsere Versuche genauer angeben. Sie sind sämmtlich auch neuerdings controlirt worden.

I. Nach Hrn. Bamberger ist unsere Angabe angeblich falsch, dass die neutral reagirende wässrige Lösung von Diazosulfanilsäure, welche durch Zusatz von etwas weniger als 1 Aequivalent Baryt anfangs alkalisch reagirt, ohne bei 0° eine Spur Stickstoff zu entwickeln und ohne eine Abschwächung des Kuppelungsvermögen zu zeigen, allmählich wieder völlig neutral gegen Curcuma reagirt.

Anordnung unserer Versuche. Drei Kolben von etwa 65 ccm Inhalt bei 0° mit je 50 ccm ein und derselben, etwa 0.37-procentigen, bei 0° frisch bereiteten Diazosulfanilsäurelösung beschickt. Kolben 1 mit Eiswasser vollgefüllt, Kolben 2 und 3 zuerst nicht mit mit einem ganzen, sondern mit $^3/_4$ Aequivalent Baryt oder Natronlauge und dann ebenfalls mit Eiswasser aufgefüllt. Auf Kolben 1 und 2 ein Glasrohr beifolgender Form mit dem längeren Schenkel durch Eindrücken eines Kautschukpfropfens so aufgesetzt, dass es sich gerade völlig

[1]) Diese Berichte 29, 564—577. [2]) Diese Berichte 28, 2002—2012.

[3]) Vergl. hierzu die folgende Arbeit »über das Diazonium« und unsere zweite Arbeit über stereoisomere Diazotate (Ber. 29, 742).

mit der Flüssigkeit füllt; später durch den kürzeren Schenkel mit einem Eudiometer zu verbinden. Kolben 3 (inhaltlich identisch mit Kolben 2) luftdicht verschlossen; dient durch rasches Herausnehmen von Proben und Tüpfeln auf Curcuma zur Bestimmung der Zeit des Neutralwerdens. Jeder der drei Kolben in einem kleineren Gefäss mit Eis und Wasser. Dieses Gefäss wieder in einem mit Eis gefüllten Topf. Die herausragenden Glasröhren mit Eis bedeckt.

Verlauf der Versuche. Kolbeninhalt 3 nach einigen Stunden (je nach der Concentration etwas wechselnd) gegen Curcumapapier neutral. Kolbeninhalt 1 (Diazosäure allein) und 2 (Diazosäure + Baryt) entwickeln bis dahin keine Spur Stickstoff. Dies konnte gerade an unserem Apparate dadurch aufs Schärfste nachgewiesen werden, dass in dem oberen Knie des siphonförmig gebogenen Glasrohres niemals eine nur einigermaassen bemerkbare, geschweige denn messbare Gasblase zu beobachten war.

Unsere Beobachtungen sind also richtig. Hrn. Bamberger's gegentheilige Behauptungen können also nicht richtig sein. Worauf dieselben zurückzuführen sind, haben wir nicht zu ergründen. Wir heben nur hervor, dass Hr. Bamberger bei seiner »monatelangen« Controle unserer Versuche in seinem zahlreichen tabellarischen Material nicht einen einzigen Versuch möglichst genau nach unseren angeblich »falschen« Angaben anführt. Hr. Bamberger hat erstens Lakmus statt des »unzweckmässigen« Curcumas gewählt, bei dem der neutrale Punkt viel später beobachtet wird; er hat zweitens nie wie wir die annähernd, sondern die genau äquivalente Menge der Base angewandt; er hat das an sich gewiss sehr zweckmässige Nitrometer benutzt, wobei nur nicht ersichtlich, ob die Temperatur genau, wie bei uns, andauernd auf 0^0 gehalten und ob überhaupt bei Luftabschluss operirt wurde. Falsch angeordnet müssen Hrn. Bamberger's Versuche unter allen Umständen deshalb gerade auch nach seinen eigenen Worten sein, da nach ihm ersteres der Neutralitätspunkt eine in hohem Maasse von zufälligen Versuchsbedingungen abhängige Zahl (?) sein soll; da zweitens — im Gegensatz zu unseren obigen Versuchen — »unter allen Umständen erhebliche Mengen von Gas (bis zu 58 pCt. der theoretischen Menge) entbunden werden«, und da drittens »die in verschiedenen Fällen gefundenen Volumina Stickstoff sehr erheblich (von 18—58 pCt.) von einander abweichen«.

Auf Grund derartiger, nicht einmal annähernd unter einander stimmender Versuche werden unsere obigen richtigen Angaben als »falsch« bezeichnet.

Ferner, dass bei der Versuchsanordnung des Hrn. Bamberger, bei der sich die Diazolösung unter massenhafter Stickstoffentwicklung erheblich zersetzt haben musste, auch eine erhebliche Abschwächung des Kuppelungsvermögens eingetreten sein muss, ist selbstverständlich;

unverantwortlich ist jedoch die daraus abgeleitete Anschuldigung, unsere Angaben über die Constanz des Kuppelungsvermögens bei unseren ohne Stickstoffverlust verlaufenden Versuchen und bei Ueberschuss von Diazosulfanilsäure deshalb wieder einfach als »falsch« zu bezeichnen.

Das allmähliche Neutralwerden der vorher alkalischen Lösung und, was Hr. Bamberger hinzufügt, das weitere Sauerwerden einer derartigen Lösung ist allerdings, wie auch Hr. Bamberger anführt, schwierig zu erklären. Hierüber wird später eine Bemerkung gemacht werden. Diese Verhältnisse sind aber überhaupt von untergeordneter Bedeutung gegenüber dem grossen Unterschied in der Zersetzlichkeit zwischen der Lösung der Diazosäure allein und der mit 1 Aequiv. Base versetzten Säurelösung. Darauf bezieht sich der zweite Angriff des Hrn. Bamberger.

II. Hr. Bamberger behauptet weiter (S. 569) mit apodiktischer Sicherheit:

> »Ebenso falsch wie die Behauptung, dass die neutral gewordene Lösung (1 Mol. Diazosäure + 1 Mol. NaOH) ihren Stickstoff quantitativ entbindet, ebenso falsch ist die andere, dass die Lösung der freien Diazosäure unter denselben Bedingungen nicht merkliche Mengen von Stickstoff in Freiheit setzt.«

Dass unsere Angaben »schon deshalb falsch sein müssen, weil sich bereits vorher beträchtliche Mengen Gas entwickelt hatten«, diese Behauptung gründet sich wieder auf die von den unsrigen abweichenden, unrichtig angestellten Experimente des Hrn. Bamberger, und ist schon deshalb bedeutungslos; denn bei unseren Versuchen entwickelte sich nicht wie bei den seinigen weder viel noch bisweilen wenig, sondern überhaupt gar kein Gas. Es ist aber auch unsere hierauf bezügliche zweite Versuchsreihe, wie die erste, in allen wesentlichen Punkten richtig. Wir müssen sie deshalb ebenfalls genauer beschreiben:

Frühere Versuche (im Wesentlichen nach der oben beschriebenen Anordnung). Kolben 1 mit wässriger Diazosulfanilsäure, Kolben 2 mit derselben Menge Diazosäure + etwas weniger als 1 Aequiv. Baryt beschickt. Nachdem Kolbeninhalt 2 bei 0° gegen Curcuma neutral, auf beide Kolben ein kurzes, vertical aufsteigendes Glasrohr von etwa 4 mm Querschnitt aufgesetzt; letzteres direct in die darüber befindliche Wanne und in dieser in das Eudiometer mündend. Alles mit Wasser gefüllt; völliger Luftabschluss. Die schon an sich unbedeutende langsame Diffusion der Diazoflüssigkeit in das darüber befindliche Wasser wird bei den obigen Dimensionen des Glasrohres dadurch auf ein Minimum reducirt, dass sich alsdann der Stickstoff in etwas grösseren Blasen in diesem Rohr ansammelt, ehe er in das Eudiometer tritt und dadurch als Sperrsubstanz wirkt.

Verlauf dieser früheren (nach Hrn. Bamberger's falschen) Versuche:

Ohne Einhalten bestimmter Temperatur beide Kolben bei Sommerwärme beobachtet. Aus 1 (Diazosäure allein) selbst nach drei Tagen ein unmessbares Volum, d. i. fast gar kein Gas; aus Kolben 2 (Diazosäure + etwas weniger als 1 Aequiv. Baryt) sofort ziemlich lebhafte Gasentwicklung, nach zwei Tagen fast, nach drei Tagen völlig beendet. Bei dem einen Versuch 34.4 ccm Gas, bei verschiedenen anderen Versuchen meist einige Cubikcentimeter weniger erhalten. Hieraus sind die von Hrn. Bamberger heftig angegriffenen Sätze abgeleitet.

Nach Erscheinen von Hrn. Bamberger's Abhandlung wurde, da Hr. B. mit Natron gearbeitet hatte, zunächst durch Versuche mit wechselnden Mengen Baryt und Natron festgestellt, dass beide Basen bei denselben Temperaturen (20—25°) fast gleichviel Stickstoff entwickeln. Sodann einiges über die Bedeutung des nach Hrn. Bamberger sehr wechselnden neutralen Punktes. Dass die gasometrischen Analysen des Hrn. Bamberger, die wegen Wechsel dieses Punktes »bei sehr verschiedenen Stadien der Zersetzung begannen«, gerade deshalb auch sehr wechselnde, von 17—48 pCt. schwankende (!) Stickstoffzahlen ergaben, ist danach ebenso selbstverständlich, als dass derartig regellos verlaufende Versuche in keiner Weise etwas beweisen. Allein gerade der von Hrn. Bamberger so peinlich eingehaltene neutrale Punkt, welcher bei dem von ihm als Indicator verwandten Lakmus zudem viel später eintritt, als bei unseren, von ihm angegriffenen, auf Curcuma bezogenen Versuchen, ist nach unseren inzwischen ausgeführten und publicirten Leitfähigkeitsbestimmungen [1]) überhaupt unwesentlich. Denn danach ist, entgegen unserer früheren Meinung der Zustand einer aus gleichen Molekülen Diazosäure und Base hergestellten Lösung augenblicklich und für längere Zeit ohne erhebliche Aenderung stationär. Man kann deshalb auch diese frisch bereiteten Lösungen direct auf ihre Stickstoffentwicklung bei verschiedenen Temperaturen untersuchen. Hierbei fanden wir allerdings bei verschiedener Variation nie absolut die quantitative Menge Stickstoff, wie bei dem früheren Versuch. Allein die quantitative Seite dieser Frage ist überhaupt unwesentlich gegenüber der qualitativen, ob sich überhaupt aus der freien Säure oder aus ihrer mit 1 Aequiv. Base versetzten Lösung leichter Stickstoff abspaltet. Diese ausserordentliche Verschiedenheit zeigt sich auch hier wieder durch den Versuch:

Nach obiger Versuchsanordnung entsteht aus reiner Diazosulfanilsäure genau bei 20° nach 12 Stunden ein unmessbares, nach 24 Stunden ein auf 0.1 ccm zu schätzendes Gasbläschen, also factisch kein Stick-

[1]) Diese Berichte 29, 751.

stoff. Gleichzeitig aus derselben Menge Diazosäure + 1 Mol. NaOH nach 12 Stunden 10 ccm, nach 24 Stunden 14.7 ccm N, also ausserordentlich starke Stickstoffentwicklung.

Unsere »falsche« Behauptung ist somit richtig:

Diazosulfanilsäure liefert unter denselben Bedingungen, unter denen die Synsalzlösung reichliche Mengen von Stickstoff entbindet, keine Spur von Stickstoff.

Diese so einfach zu constatirende Thatsache nicht bestätigen zu können, sondern sie wiederum als »falsch« zu erklären, ist unbegreiflich. Wir haben diese Behauptung nur zurückzuweisen, nicht zu erklären, machen aber darauf aufmerksam, dass Hr. Bamberger laut Angaben in seinen Tabellen Aehnliches beobachtet haben muss, dass er aber im Text niemals diese für uns sprechenden wichtigen Beobachtungen anführt oder weiter verfolgt hat, sondern sich nur gegen den für die Streitfrage untergeordneten Punkt wendet, ob sich der Stickstoff wirklich völlig quantitativ abspaltet.

Um nunmehr hierauf noch kurz einzugehen, so sind die aus der Lösung (Diazosäure + 1 Mol. NaOH) hervorgehenden Stickstoffmengen allerdings auch nach unseren zahlreichen Versuchen je nach Zeit, Temperatur, Concentration u. s. w. ziemlich wechselnd; sie betrugen indess stets über 70 pCt., sehr häufig über 80 und bis über 85 pCt. der Theorie, und zwar unter denselben Bedingungen, unter welchen die freie Diazoniumsäure entweder gar keinen, oder höchstens einige Procente Stickstoff entband. Ebenso entwich der Stickstoff aus der Syndiazolösung stets sehr rasch, aus der Diazoniumlösung äusserst langsam. Hierfür von zahlreichen Versuchen wieder nur ein Beispiel:

Bei 35° entwickelten sich Cubikcentimeter Stickstoff nach

Stunden	3	3½	4	4½
aus Diazoniumsäure	0.05?	0.1?	0.3?	0.6
aus Syndiazosalz	9	10	11.9	13.2

Genau quantitativ haben wir diese Verhältnisse, als unwesentlich, nicht verfolgt. Denn schon ohnedem zeigen alle diese Versuche wieder unzweideutig an: Der weitaus überwiegende Process ist eine glatte Diazospaltung. Letztere kann nur dem Mononatriumsalz der Synreihe zugeschrieben werden. Es bleibt also die von uns hieraus gezogene, von Hrn. Bamberger angeblich wieder als »falsch« beseitigte Folgerung (S. 569) wieder vollständig bestehen:

»Nicht die Verbindung vom Diazoniumtypus (freie Diazoniumsulfanilsäure), sondern die Verbindung vom Syndiazotypus zerfällt direct im Sinne der typischen Diazospaltung:

Zur Erklärung der mehr oder minder zurücktretenden Nebenprocesse, die sich durch das Deficit der Stickstoffprocente und den Wechsel der Reaction gegenüber Indicatoren in der Flüssigkeit andeuten, dürfte etwa noch Folgendes hinzugefügt werden:

Die Lösung (Diazosäure + 1 NaOH) enthält, wie unsere Leitfähigkeitszahlen höchst wahrscheinlich machen, ausser dem Syn-Mononatriumsalz noch gleichmolekulare Mengen von unveränderter Diazoniumsäure und von Syn-Dinatriumsalz. Aus diesem Gleichgewicht wird das Mononatriumsalz als freies Synhydrat durch spontane Zersetzung entfernt, aus den beiden anderen Stoffen immer wieder regenerirt, wieder zersetzt, und so fort. Dabei wird sich aber gleichzeitig ein kleiner Theil des Syndinatriumsalzes zum Antisalz isomerisiren, was wir ja thatsächlich nachgewiesen haben, und dadurch dem intramolekularen Zerfall, d. i. der Stickstoffabspaltung, entgehen. Endlich könnte neben den obigen Körpern vielleicht doch anfänglich eine sehr geringe Menge von Diazoniumhydrat vorhanden sein; dieses dürfte analog den Ammoniumhydraten der Pyridinreihe einer complicirten Zersetzung anheimfallen, und dabei sowohl das allmähliche Dunkelwerden, als auch die allmähliche Veränderung der Reaction gegen Indicatoren (erst alkalisch, dann neutral, dann sauer) veranlassen.

Alle diese Processe werden natürlich von äusseren Bedingungen (Temperatur, Zeit, Concentration, Luftzutritt) in verschiedenem Grade abhängig sein und daher das Gesammtresultat verschieden beeinflussen. Dies muss jedoch bei all' unseren angeblich »falschen« Versuchen sicher in viel geringerem Grade der Fall gewesen sein, als bei den falsch angeordneten Versuchen des Hrn. Bamberger. Das Gesammtbild bleibt also trotzdem klar. Dasselbe durch den vielleicht richtigen, aber ganz unwesentlichen Nachweis verdunkeln zu wollen, dass sich der Stickstoff nicht völlig quantitativ, sondern nur annähernd quantitativ abspaltet, ist als eine Entstellung des Sachverhaltes entschieden zurückzuweisen.

III. Eigenschaften und Verhalten des Syn-diazosulfanilsauren Natrons.

Dass sich das Synsalz gegen Salzsäure andere verhält als wir es in unserer ersten Mittheilung angegeben haben, gestehen wir nicht nur zu, sondern haben diese von uns längst festgestellte Thatsache in demselben Heft wie Hr. Bamberger berichtigt[1]).

Dieser Irrthum ist dadurch veranlasst worden, dass, ähnlich wie das normale Diazobenzolkalium von Schraube sich jetzt als durch Isosalz verunreinigt herausgestellt hat, auch unser wasserhaltiges Synsalz aus Diazosulfanilsäure zwar über Chlorcalcium unverändert bleibt,

[1]) Diese Berichte 29, 753.

sich aber über Schwefelsäure langsam unter Verwitterung, indess ohne jede sichtbare Veränderung isomerisirt. Da uns dies anfangs entgangen war, hat uns ein z. Th. in Antisalz übergegangenes Präparat zu unrichtigen Beobachtungen geführt. Es bleibt natürlich Hrn. Bamberger unbenommen, diese »grobe Täuschung« auf 6 Seiten zu widerlegen, obgleich ihm privatim vorher indirect hierüber Mittheilung gemacht wurde; verwahren müssen wir uns jedoch gegen die Entstellung des Sachverhaltes, als ob wir aus diesen Thatsachen überhaupt »Beweise zu Gunsten unserer sterischen Auffassungsweise erbracht haben wollen«; ebenso gegen die hieraus gezogene unberechtigte Folgerung, dass damit sogar »der wichtigste Beweis zusammenfällt«. Niemals haben wir aus dem blossen Verhalten der Diazoniumsalze gegen Alkalien, oder aus dem der Diazometallsalze gegen Säuren, also durch rein chemische Reactionen allein einen Beweis für die Natur der Diazotate ableiten wollen; wir haben sogar schon in der ersten Abhandlung über die Stereochemie der Diazokörper und über die Diazobenzolsäure[1]) das Unvermögen rein chemischer Methoden ebenso wie in allen folgenden Arbeiten betont. Dementsprechend sind unsere Beweise einerseits auf das Studium von Isomerieverhältnissen (isomere Diazosulfonate und Diazocyanide), anderseits auf die physikalische Untersuchung gegründet. Diese Beweise sind unseres Erachtens einwandfrei — diese Beweise müssen entweder angegriffen oder anerkannt werden.

Zum Synsalz selbst noch eine Bemerkung. Wir haben die Formel

$$C_6H_4 . SO_3Na . N_2ONa + 4\,H_2O$$

durch 11 Analysen, darunter durch 4 gut stimmende Zahlen für Natrium belegt.

Hr. Bamberger hat dieses Ausgangsmaterial unserer ganzen, von ihm angegriffenen Untersuchung nicht einmal nach unserer Vorschrift rein erhalten können; er fand stets erheblich, sogar bis über $2^1/_2$ pCt. mehr Natrium, und bemerkt hierzu »wie Hr. Hantzsch zahlreiche, scharf auf diese Formel stimmende Werthe erhalten konnte, ist mir ein Räthsel.« Die Lösung dieses Räthsels ist keinesfalls bei uns zu suchen[2]); zur Bekräftigung dessen verweisen wir auf unsere Leitfähigkeitsbestimmungen, denen zufolge »das Synsalz fast absolut rein« war[3]).

Zu dem Einwurfe (S. 447) »dass gerade dieses sulfonirte Diazosalz das ungeeignetste ist, welches man wählen kann, um die che-

---

[1]) Diese Berichte 27, 1731.

[2]) Hr. Bamberger hat bereits früher (diese Berichte 27, 3531), weil er ein anderes Synsalz $\begin{matrix} C_6H_5N \\ KO_3S . \ddot{N} \end{matrix}$ nach meinen Angaben niemals auch nur annähernd rein erhalten konnte, meine als richtig erwiesenen Versuche bezweifelt.

[3]) Diese Berichte 29, 742.

mische Natur der Diazometallsalze kennen zu lernen«, nur die Gegenfrage, welches Salz man denn wählen soll? Denn dieses Salz ist zugleich das einzige, welches bisher rein erhalten wurde.

Zu dem weiteren Einwurfe (l. c.), dass das »Verhalten gerade durch die Anwesenheit der Sulfogruppe verdeckt wird« die Erklärung: Der für die Natur der normalen Diazotate allein maassgebende Vergleich *mit den Isodiazotaten* hinsichtlich ihres Dissociationsgrades ist von der Anwesenheit der Sulfogruppe völlig unabhängig, wird also auch nicht »verdeckt«; nach den begründeten und anerkannten Lehren der Dissociationstheorie sind die betr. Eigenschaften additiver, nicht constitutiver Art, und gerade deshalb von solcher Bedeutung. Der angeblich von uns begangene »Fehler unberechtigter Verallgemeinerung« reducirt sich also auf eine unberechtigte Behauptung des Hrn. Bamberger.

Dass »die normalen Diazometallsalze den isomeren in jeder Hinsicht unähnlich sind«, was wieder durch einige »rein chemische« Reactionen erwiesen sein soll[1]), erledigt sich einfach durch den Hinweis auf unsere gleichzeitig publicirten Leitfähigkeitsuntersuchungen, welche den von Hrn. Bamberger in Abrede gestellten »mit so liebevoller Ausführlichkeit von Hrn. Hantzsch geschilderten« Parallelismus zwischen Oximen und Diazoverbindungen in jeder Weise zu erkennen gegeben haben.

Das Endergebniss ist also: Versehen sind auf beiden Seiten begangen worden.

Ein Unterschied besteht nur darin: Wir haben unsern Irrthum selbst längst erkannt und selbst bereits berichtigt. Wir erlauben uns ferner nicht, die Versuche des Hrn. Bamberger als solche direct falsch zu nennen; wir haben aber bewiesen, dass seine Versuchsanordnung falsch gewesen sein muss, und dass seine Folgerungen ebenfalls falsch sind.

Hr. Bamberger hat unsere Versuche auf Grund unrichtig angestellter sogen. Controlversuche als falsch »aus der Literatur streichen« und durch seinen formell ebenso scharfen wie sachlich unhaltbaren Angriff nicht nur die Person des Einen von uns, sondern auch dessen Theorie der Diazoverbindungen discreditiren wollen. Wir verzichten darauf, dieses Verfahren ebenso wie die falschen sogen. Controlrechnungen des Hrn. Bamberger gebührend zu charakterisiren.

[1]) Diese Berichte 29, 446.

196. A. Hantzsch: Ueber das Diazonium.

(Eingegangen am 9. April.)

Ueber die chemische Natur und namentlich über die Stärke des in den Säuresalzen des Diazobenzols enhaltenen Diazoniums $C_6H_5 . \overset{\cdots}{N} . \overset{\cdots}{N}$ bestehen zufolge verschiedener Veröffentlichungen des Hrn. Bamberger[1]) noch immer unklare und unrichtige Vorstellungen. Es wird geleugnet, dass das Diazonium dem Ammonium oder Kalium hinsichtlich seiner Stärke zu vergleichen sei; es wird behauptet, das Diazonium könne in derselben ammoniumähnlichen Structur auch als säurebildender Complex in den normalen Diazometallsalzen vorhanden sein; Diazoniumsalze und normale Diazotate sollen danach auf ein und denselben Structurtypus

$$C_6H_5 . \overset{\cdots}{N} . Cl \quad \text{und} \quad C_6H_5 . \overset{\cdots}{N} . OK$$

bezogen werden. Danach soll zwischen normalen und Iso-Diazoverbindungen Structurisomerie und nicht Stereoisomerie anzunehmen sein. Es sollen nur zwei Klassen von Diazokörpern (Diazoniumverbindungen und Diazoverbindungen) existiren, während thatsächlich drei Klassen (Diazoniumsalze, normale = Syn-Diazokörper, Iso = Anti-Diazokörper) bestehen.

Im Interesse allseitiger und hoffentlich definitiver Anerkennung dieser Theorie muss daher durch einheitliche Zusammenfassung des bisher verstreuten und z. Th. ungenügend hervorgehobenen Beweismaterials ein klares Bild über das statische und dynamische Verhalten des Diazoniums entwickelt werden. Im Gegensatz zu den obigen, durch keine einzige Thatsache gestützten Behauptungen kann evident nachgewiesen werden: dass das Diazonium ein zusammengesetztes Alkalimetall ist; dass es dem Kalium, bezw. dem Ammonium analog ist; dass es nicht in den normalen Diazotaten vorhanden sein kann; dass es, ähnlich unbeständig wie das Ammonium, durch Hydroxylionen (Alkalien) zerstört wird und dass es hierbei in Syndiazo übergeht.

1. Diazonium ist ein zusammengesetztes Alkalimetall von der Stärke und dem Verhalten des Ammoniums oder Kaliums.

a) Stärke des Diazoniums. Nach zahllosen Versuchen von Kohlrausch, Ostwald u. a. zeigen alle Alkalisalze aller starken einbasischen Säuren, z. B. die Chloride, in wässriger Lösung ein völlig gleichartiges und ganz charakteristisches Verhalten. Sie sind schon bei

[1]) Diese Berichte 29, 446, 564 a. a. O.

mässiger Verdünnung elektrolytisch sehr weitgehend hydrolytisch, aber gar nicht dissociirt. Die Dissociation (und molekulare Leitfähigkeit) nimmt nur wenig und mit zunehmender Verdünnung immer weniger zu; der Zuwachs ist schon bei mässigen Verdünnungen fast Null; die völlige Dissociation ist erreicht. Genau so verhalten sich von den einwerthigen Metallen in Form ihrer Salze ausser den Alkalimetallen noch das Silber und das Thallium; von zusammengesetzten Complexen das Ammonium, sowie Mono-Di-Tri- und Tetralkylammonium; endlich Trimethylphenylammonium, nicht aber Phenylammonium, das Ion der Anilinsalze[1]). Erstere werden deshalb als »zusammengesetzte Alkalimetalle« bezeichnet. Genau so verhalten sich ferner nach W. Semple's Messungen[2]) die Diazoniumsalze; sie besitzen denselben Dissociationsgrad bei gleicher Verdünnung und denselben Zuwachs des Leitvermögens für denselben Zuwachs der Verdünnung, wie die Alkalisalze. Der Zuwachs wird ferner mit wachsender Verdünnung in demselben Maasse kleiner, die Leitfähigkeit strebt demselben, schon bei mässigen Verdünnungen erreichbaren Grenzwerthe, der völligen Dissociation zu. Diese Analogie zwischen Diazonium- und Alkalisalzen ist durch Zahlen bis in die Details nachgewiesen worden. Der Einwurf Hr. Bamberger's, »dass der Dissociationsgrad wässriger Diazonium-Salzlösungen keinen Rückschluss auf die Affinitätsgrösse der Base gestattet«, ist schon danach unhaltbar; an einem Beispiel lässt sich dies noch überzeugender nachweisen: Auch Hr. Bamberger wird wohl die allgemeine Annahme nicht zurückweisen können, dass das Ammonium-Ion genau ebenso stark ist wie Kalium, und dass dies streng durch die Uebereinstimmung zwischen Kalium- und Ammoniumsalzen hinsichtlich ihres Dissociationsgrades bewiesen ist. Wer die Alkaliähnlichkeit des Ammoniums anerkennt, darf die des Diazoniums nicht in Abrede stellen. Denn dass in beiden Fällen die freien Hydrate $NH_4 . OH$ und $C_6H_5N_2 . OH$ nicht direct mit $K . OH$ verglichen werden können, beruht beiderseits nur auf ihrer Unbeständigkeit, hat aber mit der Stärke der Ionen Ammonium und Diazonium nichts zu thun.

Im Gegensatz zu der Behauptung des Hrn. Bamberger[3]) »keine Thatsache spricht dafür, dass die Affinitätsgrösse beim Diazonium und Kalium von gleicher Ordnung ist«, verhält sich also Diazonium ebenso stark positiv wie K, NH_4, $N(CH)_4$, $N(CH)_3C_6H_5$, Ag oder Tl.

b) Verhalten des Diazoniums. Die von mir nachgewiesene Existenz des Diazoniumcarbonats (und anderer wasserlöslicher Diazoniumsalze schwacher Säuren), sowie die von mir nachgewiesene formelle Analogie und ausgesprochene Aehnlichkeit vieler Diazonium-

[1]) Brodig, Phys. Chem. 13, 289.
[2]) Hantzsch, diese Berichte 28, 1737.
[3]) Diese Berichte 29, 456.

(Doppel)salze mit entsprechenden Kalium- und Ammonium(Doppel)-salzen beweist ferner, erstens dass das Diazonium-Ion dem Ammonium- und Kalium-Ion speciell ähnlicher ist als dem Ion des Silbers und auch des Thalliums; zweitens dass Diazonium nicht nur als Ion reelle Existenz in Lösung hat, sondern dass es im festen Zustand die Constitution $C_6H_5 \cdot N \equiv N$ besitzt (was keineswegs nothwendiger Weise der Fall zu sein brauchte).

c) Specielle Eigenthümlichkeiten des Diazoniums. Das Ergebniss dieser Untersuchung: Diazonium = zusammengesetztes Alkalimetall, ist von einem allgemeineren Standpunkt aus nicht ohne Interesse: sehr auffallend ist die ausserordentliche Stärke des »Phenyldiazoniums«, $C_6H_5 . N \equiv N$, schon an sich und namentlich im Vergleich mit der sehr geringen Stärke des »Phenylammoniums«, $C_6H_5 . H_3 \equiv N$. Durch Substitution dreier im Allgemeinen als positiv geltender Wasserstoffatome durch ein im Allgemeinen als negativ geltendes Stickstoffatom wird also gegen die Erwartung der positive Charakter eminent gesteigert. Diese Thatsache selbst ist natürlich für die vorliegende Beweisführung bedeutungslos, da sie es nur mit dem Factum an sich und nicht mit seiner Ursache zu thun hat. Das Diazonium hat zudem sein Analogon in den Jodoniumbasen. Wie durch Zusammentritt der zwei an sich negativen Componenten ($2C_6H_5 + J$) ein »zusammengesetztes Blei« gebildet wird, so durch Zusammentritt der zwei an sich negativen Componenten. ($C_6H_5 + 2N$) ein »zusammengesetztes Kalium«.

Als Benzolderivat ist also das Diazonium nicht dem Phenylammonium, sondern dem Phenyltrimethylammonium gleichwerthig. Diazoniumsalze müssen sich danach wie quaternäre aromatische Ammoniumsalze verhalten und nicht wie Anilinsalze.

Dies wird durch zwei Thatsachen bestätigt. Erstens: Das Diazonium-Ion wird gleich dem des Phenyltrimethylammoniums durch Halogene nicht angegriffen und zerstört wie das des Phenylammoniums; die Halogene treten additionell zum Säure-Ion. Denn, wie ich gezeigt habe [1]), sind die auf diese Weise entstehenden Diazotrihaloïde thatsächlich Diazoniumtrihaloïde, und den Alkali-(Caesium)-Trihaloïden vollkommen analog. Auch hierin zeigt sich also wiederum die Alkaliähnlichkeit des Diazoniums.

Zweitens: Nach den bisherigen Untersuchungen, namentlich Bredig's, sind alle Ionen der quaternären Ammoniumbasen, merkwürdiger Weise, gleich stark, gleichviel aus welchen Componenten sie gebildet werden. Die Ionen eines primären, secundären und tertiären Ammoniums werden in scharfem Gegensatz hierzu durch chemische Ver-

[1]) Diese Berichte 28, 2754.

änderung auch elektrisch sehr stark verändert. So ist Phenylammonium durch Eintritt dreier Bromatome höchst unbeständig und äusserst schwach geworden (minimale Beständigkeit der Tribromanilinsalze). Das Phenyldiazonium wird dagegen durch Eintritt der Halogenatome nicht im geringsten alterirt; Trichlor- (und Brom-) -Diazonium sind zufolge meiner citirten Leitfähigkeitsbestimmungen noch genau ebenso stark. Das Diazonium hat also als Ion ein eindeutiges Verhalten; es ist ein echtes quaternäres Ammonium.

Im Gegensatz zu der Behauptung des Hrn. Bamberger [1]), »wie wenig sicher man den chemischen Charakter neuartiger, analogieloser Atomcombinationen beurtheilen kann«, ist also völlig sicher bewiesen:

Diazonium ist in Folge der Leitfähigkeit und Natur seiner Salze ein »zusammengesetztes Alkalimetall« wie Ammonium. Auf Grund dieser von mir festgestellten neuen Thatsachen muss ich mich auch gegen die in Hrn. Bamberger's Publicationen mindestens dreimal in ähnlicher Weise wiederkehrende Behauptung, ich hätte »die von ihm empfohlene Formel angenommen« und etwas längst bekanntes »abermals festgestellt«, verwahren und erlaube mir folgende historische Bemerkung:

Die Blomstrand'sche Ammmonium-(Diazonium)-Formel ist Jahre lang ebenso wenig von Hrn. Bamberger und von mir, wie von den meisten Chemikern gewürdigt worden. Abgesehen von den allgemeinen theoretischen und jetzt wohl allgemein als richtig erkannten Gründen des schwedischen Altmeisters, ist sie zunächst von H. Goldschmidt [2]) gewissermaassen qualitativ bestätigt worden; durch dessen kryoskopische Bestimmungen erwiesen sich diese Diazoverbindungen als normale, sehr stark dissociirte Salze. Ein Beweis der Alkaliähnlichkeit des Diazoniums war damit indess noch nicht geliefert worden, wie man denn auch noch lange Zeit das sogen. Diazobenzol ähnlich dem Amidobenzol für eine schwache Base hielt. Erst durch meine oben zusammengestellten Versuche ist der Inhalt der Blomstrand'schen Formel zu voller Bedeutung gelangt. Hr. Bamberger hat dieser Formel — mit Ausnahme der Entdeckung der neutralen Reaction der Diazoniumsalze — keine neue Thatsache hinzugefügt. Ja, das, was er theoretisch als wesentlich neu hinzugefügt hat, die Uebertragung dieses Ammoniumtypus auf die sogen. normalen Diazoverbindungen, ist gemäss den unmittelbar folgenden Entwicklungen nicht richtig:

2. Diazonium kann nicht in den sogen. normalen Diazotaten gemäss der Formel $R.\overset{\cdots}{\underset{\cdots}{N}}.OMe$ enthalten sein.

Denn die Annahme, dass derselbe Complex, der in Verbindung mit Säureradicalen den stärkst positiven Metallen äquivalent ist, als

[1]) Diese Berichte 29, 609. [2]) Diese Berichte 23, 3220.

Hydrat gleichzeitig sauer functioniren könne, ist ebenso absurd, als wenn $NH_4.OH$, $N(CH_3)_4.OH$ oder KOH auch als Säuren auftreten könnten. Und wenn Hr. Bamberger[1]) »das Bleihydroxyd als Beweis dafür anführt, dass eine Substanz gleichzeitig starke Alkalität und zugleich Acidität besitzen kann«, so ist der Vergleich zwischen Diazonium und Blei und damit auch die Schlussfolgerung, »dass daher diese Möglichkeit auch für das Diazonium nicht zu bestreiten ist«, unhaltbar: Denn die Säuresalze dieser »amphibischen«, säure- und alkalilöslichen Hydrate sind eben im Gegensatz zu den nur elektrolytisch gespaltenen und neutral reagirenden Diazoniumsalzen stets mehr oder minder hydrolytisch gespalten und von saurer Reaction. Aber vor Allem sind einfache, dem normalen Diazobenzolkalium $C_6H_5N_2.OK$ entsprechende Alkalisalze, z. B. $Pb(OK)_2$, $Pb(OH)(OK)$ u. s. w. entweder überhaupt noch nicht im festen Zustand bekannt, oder sie werden, wie z. B. $Zn(OK)_2$, durch Wasser vollständig hydrolytisch in Hydrat und Alkali gespalten[2]), ja schon durch Alkohol zersetzt. Normale Diazotate sind aber nach Gerilowski's Untersuchungen[3]) in concentrirter wässriger Lösung überhaupt nicht merklich hydrolysirt. Also ist die weitere Behauptung des Hrn. Bamberger (S. 609)

> »Hält man es für möglich, dass ein substituirtes Ammoniumhydroxyd mit Metallhydroxyden Salze bildet, so muss man von vornherein erwarten, dass diese Salze in wässriger Lösung nur in sehr geringem Grade hydrolytisch zerlegt sind«

hinsichtlich ihrer Prämisse eben nicht möglich und deshalb hinsichtlich ihrer Consequenz nicht haltbar. Unannehmbar ist es auch, die geringe Hydrolyse der Salze auch der schwächsten Säuren (Blausäure, Borsäure, Phenol) nach Hrn. Bamberger in Beziehung zu der ebenfalls geringen Hydrolyse der Diazotate zu bringen, und damit die Möglichkeit zu begründen, Diazonium könne gleichzeitig auch sauer functioniren. Bilden etwa derartige sehr schwache Säuren nach Art des Diazoniums mit starken Säuren neutral reagirende Salze vom Charakter der Alkalisalze?

Im vorliegenden Falle handelt es sich einfach um das niemals durchbrochene Princip, dass ein und derselbe Complex, der den Alkalimetallen gleichwerthig ist, nicht als Hydrat Metallsalze bilden kann, die in wässriger Lösung kaum hydrolytisch gespalten sind.

Aus Abschnitt 2 folgt endlich:

3. a) Diazonium (obgleich so stark wie K und NH_4) ist bei Abwesenheit von Säureionen höchst unbeständig (analog wie NH_4).

---

[1]) Diese Berichte **29**, 456.

[2]) Comey und Jackson, diese Berichte **22**, Ref. 480.

[3]) Diese Berichte **29**, 749.

b) Diazonium verwandelt sich durch Hydroxylionen (Alkalien) in Syndiazo.

a) Die specielle Parallele zwischen Ammonium und Diazonium zeigt sich in der Labilität der Hydrate $H_4N.OH$ und $C_6H_5.\overset{\cdots}{N}.OH$.

Hierzu vorher Folgendes: Alkalihydrate und alle quaternären Ammoniumhydrate sind nicht nur, was bekannt ist, die stärksten Basen, sondern sie sind auch als Basen sämmtlich gleich stark, was Hrn. Bamberger nicht bekannt zu sein scheint, da er nur von deren »beträchtlicher Affinitätsgrösse« spricht (S. 456). Wie also $NH_4.OH$ äquivalent sein müsste $K.OH$, aber in wässriger Lösung nur deshalb sehr viel schlechter leitet als Kali, weil in ihr $H_4N.OH$ grösstentheils in $NH_3 + HOH$ zerfallen ist, so folgt aus der von Gerilowski und mir ermittelten Leitfähigkeit alkalischer Diazolösungen, dass sie unmöglich noch das alkaligleiche Diazonium enthalten können. Wie also das Ion H_4N durch Hydroxylionen grösstentheils zerstört, d. i. in H_3N und H_2O verwandelt wird, so muss auch das Ion Diazonium durch Hydroxylionen, d. i. in alkalischer Lösung zerstört und metamorphosirt werden. Die principielle Ursache dieser Unbeständigkeit ist für Ammonium und Diazonium gleich: Ammoniumhydrate sind bekanntlich nur dann existenzfähig, wenn sie sich in Folge specifischer Constitution nicht spontan zersetzen können.

b) Die nach dem Vorangehenden nothwendiger Weise anzunehmende intramolekulare Veränderung des Diazoniums ist nun durch D. Gerilowski's Untersuchungen über die normalen Diazotate sowie durch meine Untersuchungen über die normalen Diazocyanide und Diazosulfonate eindeutig bestimmt [1]) und zwar in der gleichzeitig auch von H. Goldschmidt [2]) für nothwendig erachteten Richtung. Da die normalen Diazotate, über die man nach der Ansicht des Hrn. Bamberger (S. 447) »so gut wie nichts weiss«, nach unseren eingehenden Arbeiten structurell die Constitution $C_6H_5.N:N.OR$ und sterisch die Configuration der Synreihe besitzen, so folgt betr. der Umwandlung des Diazoniums durch Hydroxylionen:

Aehnlich wie sich die Zersetzung des Ammoniumchlorids unter Auslassung der Zwischenphase »Ammoniumhydrat« folgendermaassen darstellen lässt:

$$\begin{matrix} H_4N.Cl \\ HO-K \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H_3N & Cl \\ HOH & K \end{matrix}$$

[1]) Angesichts der Behauptung (diese Berichte 29, 446): »Zur Erklärung der Isomerie der Diazometallsalze sind übrigens auch noch andere Formeln möglich« muss Hr. Bamberger zur Mittheilung dieser Formeln aufgefordert werden.

[2]) Diese Berichte 28, 2024.

erfolgt die des Diazoniumchlorids durch überschüssiges Kali ganz analog, wenn man ebenfalls der Einfachheit wegen das »Diazoniumhydrat« ausser Betracht lässt:



wobei hier natürlich das Diazohydrat sogleich in Diazometallsalz übergeht. Diese Art der Formulirung besitzt zugleich direct sterische Bedeutung, da sie zeigt, dass die normalen Diazotate als primäre Umwandlungsproducte der Diazoniumsalze Syndiazoverbindungen sein müssen.

Das ammoniumähnliche Diazonium verwandelt sich also durch Alkali in die oximähnliche und gleich dieser säureähnliche Syndiazogruppe.

Wenn Hr. Bamberger diesen Beweisen gegenüber auf Grund von rein chemischen Reactionen und von Umsetzungen der Diazoniumsalze immer und immer wieder den »Unterschied des Diazoniums von den Alkalimetallen« hervorhebt, so ist dies ein directer Trugschluss. Dadurch, dass die »Stärke« des Diazoniums und seine »Beständigkeit«, zwei scharf zu sondernde und von einander unabhängige Begriffe, fortdauernd mit einander vermengt und verwechselt werden, wird ein an sich ganz klarer Sachverhalt getrübt. Mit demselben Recht, mit dem Hr. Bamberger das Diazonium als ein »gewissermaassen unechtes« Ammonium von ganz besonderer Art ansehen will, könnte man auch das einfachste Ammonium NH_4 im Vergleich zum $N(CH_3)_4$ als »unecht« bezeichnen.

Als wichtigstes allgemeines Ergebniss geht endlich aus meinen Beweisführungen hervor: die verschiedene Structur der Diazoniumsalze und normalen Diazoverbindungen einerseits, sowie die identische Structur von normalen und Isodiazoverbindungen andererseits (und damit die Stereoisomerie dieser letzteren) ist bei der ausserordentlichen Labilität dieser Molekeln nur durch ihre Untersuchung im unveränderten Zustand, also durch statische, physikalische Methoden nachzuweisen und nachgewiesen worden. Es sind das dieselben Methoden, denen Hr. Bamberger »nur eine ganz untergeordnete Bedeutung beilegt, weil ihnen in Bezug auf den Chemismus wenig oder nichts (S. 447) zu entnehmen ist«. Allein gerade umgekehrt: Durch blosse Untersuchung dynamischer Verhältnisse, also ausschliesslich durch rein chemische Reactionen, durch welche Hr. Bamberger nach wie vor »Beweise« oder »Gegenbeweise« zu erbringen glaubt[1]), lässt sich für die Diazo- und für die Stickstoffverbindungen überhaupt in allen an sich zweifelhaften Fällen nicht das geringste beweisen.

[1]) Diese Berichte 29, 752.

So wird durch die ausserordentlich leichte und glatte Verwandlung von Diazoniumsalz in Syndiazotat durch Alkali und durch die ebenso glatte Umkehrung dieser Processe durch Säure — wodurch nach Hrn. Bamberger angeblich »der wichtigste Beweis zu Gunsten der Diazometallsalzformel und zu Gunsten der sterischen Auffassung zusammenfällt« — gar nichts bewiesen, als dass eine ähnlich innige genetische Beziehung zwischen Diazoniumsalzen und Syndiazoderivaten besteht, wie zwischen Ammoniumsalzen und Ammoniakderivaten. Normale Diazotate lassen sich z. B., wie gleichzeitig mit Hrn. Bamberger publicirt wurde[1]) rasch und glatt durch 2 Mol. Salzsäure zu neutralem Diazoniumchlorid und Alkalichlorid titriren, genau wie wässriges Ammoniak durch 1 Mol. Salzsäure zu neutralem Ammoniumchlorid. Da der erstere Process nach Hrn. Bamberger für die Diazoniumformel der normalen Diazotate sprechen soll, würde der letztere mit demselben Rechte dafür sprechen, dass wässriges Ammoniak eine unveränderte Lösung von Ammoniumhydroxyd darstelle. Dies ist bekanntlich unrichtig; die Schlussfolgerung des Hrn. Bamberger ist also ebenfalls unrichtig.

Aus der Ammoniumnatur des Diazoniums und der oximähnlichen Natur der normalen Diazotate folgt meines Erachtens — unter gleichzeitiger Berücksichtigung meiner Versuche über die isomeren Diazosulfonate und Diazocyanide — mit Nothwendigkeit:

Diazoniumsalze und normale Diazoverbindungen sind trotz inniger genetischer Beziehungen zwei scharf gesonderte Körperklassen von verschiedener Constitution; normale und Isodiazoverbindungen andererseits zwei Körperklassen von identischer Constitution und von verschiedener Configuration. Man kennt also drei Klassen von Diazokörpern:

$$C_6H_5 . \overset{\cdots}{N} . X \qquad C_6H_5 . \overset{\cdots}{N} \qquad C_6H_5 . \overset{\cdots}{N}$$
$$\overset{\cdots}{N} \qquad R . \overset{\cdots}{N} \qquad N . R.$$

Die vorstehenden Entwicklungen habe ich objectiven Beurtheilern zur Prüfung vorlegen wollen. Etwaigen Einwürfen oder sachlichen Berichtigungen zu dieser Beweisführung sehe ich gern entgegen. Unbewiesene und unbegründete Behauptungen, welche mit den hier in logischem Zusammenhang entwickelten Thatsachen in Widerspruch stehen, werde ich nicht mehr beachten.

[1]) Vollkommen unverständlich ist es, inwiefern die von Hrn. Bamberger als Diazoniumoxyde angesehenen Körper $RN_2 . O . N_2R$ (diese Berichte 29, 446—473) für die Theorie der Diazokörper von Wichtigkeit sein sollen, zumal die dieser Bezeichnung entsprechende Formel $R . \overset{\cdots}{N} . O . \overset{\cdots}{N} . R$ nicht nur nicht bewiesen ist, sondern mit Rücksicht auf die Natur des Diazoniums und die Eigenschaften dieser Anhydride sogar viel weniger wahrscheinlich ist, als die von Hrn. Bamberger nirgends discutirte Formel $R . N : N . O . N : N . R$.

197. Dimiter Gerilowski: Ueber stereoisomere Salze der Orthodiazobenzolsulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. April.)

Nach meinen früher zusammen mit Prof. Hantzsch publicirten Versuchen über die stereoisomeren Diazotate aus gewöhnlicher Parasulfanilsäure habe ich auch das Studium der structurisomeren Orthoverbindung in Angriff genommen. Dieselbe verhält sich gegenüber Alkalien sehr ähnlich; sie liefert ebenfalls zwei stereoisomere Alkalisalze und unterscheidet sich im Wesentlichen nur dadurch, dass hier nicht die Natriumsalze, sondern die Kaliumsalze leichter in beiden isomeren Formen zu erhalten sind. Von den Natriumsalzen ist zwar das primäre Syn-Salz leicht, auffallender Weise aber das secundäre Anti-Salz wegen Leichtlöslichkeit schwer zu isoliren. Die beiden stereoisomeren Kaliumsalze entsprechen, unter gleichen Umständen getrocknet, der gleichen Formel $C_6H_4<^{N_2OK}_{SO_3K} + {}^1/_2 H_2O$, wodurch sich zugleich auch der Einwurf des Hrn. Bamberger erledigt: »dass nicht einmal die Thatsache der Isomerie der Diazometallsalze unzweifelhaft feststeht« [1]).

Anilinorthosulfonsäure wurde zuerst von mir selbst nach der Methode von Kreis aus *p*-Bromanilin-*o*-sulfonsäure bereitet, wozu nur bemerkt werde, dass man in die mit Natriumcarbonat neutralisirte Säure nicht zuerst die Natronlauge und dann den Zinkstaubbrei, sondern direct das Gemisch von Natronlauge und Zinkstaub hinzuzufügen hat. Später erhielt ich bezw. Prof. Hantzsch durch die Freundlichkeit der »Basler chemischen Fabrik Bindschedler« grössere Mengen dieser ebenfalls nach dem Kreis'schen Patente dargestellten Säure in vorzüglicher Reinheit, wofür der genannten Firma auch hiermit bestens gedankt werde.

Diazoniumbenzolorthosulfonsäure, $C_6H_4<^{N\equiv N\ (1)}_{SO_2\quad (2)}>O$

Ist bisher nur flüchtig von Limpricht und Bernthsen beschrieben. Ich bereitete sie nach dem von E. Fischer für die *p*-Diazosulfanilsäure angegebenen Verfahren, wobei nur wegen ihrer grösseren Löslichkeit in Wasser auch grössere Concentration angewandt werden konnte. Aus der alkalischen Lösung fällt sie beim Ansäuern als ganz schwach gelbliche Krystallmasse nieder. Nach dem Auswaschen

[1]) Diese Berichte 29, 446.

mit eiskaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure wurden etwa 66 pCt. reiner Säure gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_2SO_3$.

Procente: N 15.22.

Gef. » » 15.47.

Sie reagirt neutral und ist in Wasser etwas löslicher als die Paraverbindung. Erst beim Erhitzen verpufft sie schwach.

Syn-Natriumsalz der Diazobenzol-*o*-sulfonsäure

entsteht unter genau denselben Bedingungen, unter welchen ich früher das Syn-Natriumsalz der Para-Säure vollständig rein erhielt, so dass ich auf die daselbst gegebene Vorschrift [1]) verweisen kann. Das Ortho-Salz scheidet sich sogar schneller ab: Beim Zufügen der concentrirten Natronlauge entsteht in einem gewissen Momente an der Berührungsstelle zuerst eine Haut; alsdann erscheinen beim weiteren Schütteln, ohne dass noch mehr Natronlauge hinzugefügt zu werden brauchte, sehr kleine weisse Nädelchen, und zwar in kurzer Zeit in so grosser Menge, dass die ganze Masse erstarrt. Dieses Salz wird genau wie das Para-Salz mit absolutem Alkohol unter möglichstem Ausschluss der Luftkohlensäure ausgewaschen, welche Operation hier wegen der Feinheit der Krystalle etwas schwieriger und daher unter gutem Umrühren der Mischung im Trichter öfters zu wiederholen ist. Das alsdann auf die Thonplatte gestrichene Salz ist sofort in einen Exsiccator über Natronkalk und Chlorcalcium zu bringen; so wird es in einigen Tagen gewichtsconstant. Dieses Salz bildet weisse seidenglänzende Krystallnädelchen, ist über Calciumchlorid beliebig lange haltbar, wird aber an der Luft, besonders im feuchten Zustand, rasch zuerst roth, zerfliesst alsdann und bildet Blasen von Stickstoff. Die Haut färbt es, wie das Para-Synsalz, orangeroth. Im festen Zustande scheint es sich nicht so leicht, in Lösung aber etwas rascher als das Para-Salz zu isomerisiren, aber dabei auch unter Bräunung zu zersetzen. Mit β-Naphtol kuppelt es ebenso rasch als das Para-Salz, bildet aber nicht einen blaustichigen, sondern einen gelbstichigen rothen Azofarbstoff.

Die genauere Untersuchung dieses Natriumsalzes bot deshalb ein geringeres Interesse, weil merkwürdiger Weise das isomere Anti-Natriumsalz, im Gegensatz zu den meisten übrigen Antiverbindungen, leichter löslich als die Synverbindung und daher nur sehr schwierig zu isoliren ist. Kocht man die alkalische Mutterlauge sammt dem in ihr abgeschiedenen dicken Brei des festen Syn-Salzes, so erhält man zwar ohne Stickstoffentwicklung eine völlig klare, nicht mehr direct, sondern erst nach dem Ansäuern kuppelnde Lösung, die auch

[1]) Diese Berichte 28, 2005.

die Haut nicht mehr färbt, — allein aus dieser konnte durch Zusatz von noch mehr Natronlauge ebenso wenig wie durch Zusatz von Alkohol ein festes Salz abgeschieden werden. Anders die Kaliumsalze.

Syn-Kaliumsalz, $\overset{(1)\,SO_3K\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{\cdot\cdot}{N}\,(2)}{KO\,.\,\underset{\cdot\cdot}{N}} + {}^1/_2\,H_2O$,

entsteht ähnlich dem Syn-Natriumsalz durch reinste concentrirte Kalilauge folgendermaassen: Man überschichtet die Ortho-Diazoniumsulfonsäure mit wenig Wasser, lässt gefrieren, fügt zuerst eine verdünntere, aus der concentrirtesten Kalilauge durch Zusatz von $^2/_3$ Vol. Wasser bereitete Lauge so lange hinzu, bis Alles gelöst ist und fällt sodann, immer unter Eiskühlung, durch Zusatz concentrirtester Lauge das Salz in Form eines gelblichen, schweren, sandigen Niederschlags. Es ist leicht durch Tuchfilter zu filtriren und leicht durch absoluten Alkohol in dem früher beschriebenen Apparat auszuwaschen. Röthet sich feucht sehr rasch an der Luft, hält sich aber im Chlorcalcium-Exsiccator sehr gut und ist in allen übrigen Punkten dem Syn-Natriumsalz analog.

Die Analyse des gewichtsconstant gewordenen Salzes stimmt entschieden viel besser, als zu der wasserfreien Formel, zu der Formel mit $^1/_2$ Mol. Wasser. Analysen I und II beziehen sich auf Präparate von verschiedener Darstellung.

Analyse: Ber. für wasserfreies Salz.

	Procente:	K 28.05,	N 10.07.
	Ber. für Salz + $^1/_2\,H_2O$.		
	Procente:	K 27.17,	N 9.75.
I.	Gef. »	» 27.12, 27.38, 27.05,	» 9.62, 9.63.
II.	» »	» 27.08,	» 9.70.

Anti-Kaliumsalz, $\overset{(1)\,SO_3K\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{\cdot\cdot}{N}\,(2)}{\underset{\cdot\cdot}{N}\,.\,OK} + {}^1/_2\,H_2O$.

Kocht man das Syn-Kaliumsalz mit der Mutterlauge einige Male auf, so erhält man eine klare Lösung, aus welcher beim langsamen Abkühlen von einigen Punkten aus sehr rasch strahlenförmig lange Nadeln herauswachsen, die bald die ganze Flüssigkeit zu einer faserigen Masse von wawellitartigem Aussehen erstarren lassen. Das filtrirte und mit absolutem Alkohol ausgewaschene Salz lässt sich aus wässriger Lösung durch Zusatz von Alkohol in Gestalt von moosartig gruppirten Nädelchen von schwach gelblicher Farbe und schwach alkalischer Reaction erhalten.

Analyse: Ber. für Salz + $^1/_2\,H_2O$.

	Procente:	S 11.15, N 9.75, K 27.17.
Gef.	»	» 11.35, » 9.90, » 27.06, 27.10.

Auch hier unterscheiden sich Syn-Salz und Anti-Salz durch das Verhalten ihrer wässrigen Lösungen gegen Salzsäure. Das Syn-Salz wird wie das der Para-Reihe erst durch Zusatz von annähernd zwei Mol. Salzsäure neutral; das Antisalz wird durch Salzsäure zuerst deutlich sauer und erst langsam wieder neutral. Die Rückverwandlung in die Diazoniumsulfonsäure

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N:N.OK\\SO_3K\end{matrix} + 2\,HCl = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\cdots N\\SO_3\end{matrix} + 2\,KCl$$

erfolgt also auch hier in der Syn-Reihe mit unmessbarer, bei der Anti-Reihe mit messbarer Geschwindigkeit.

---

198. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

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

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Adolf Baeyer und Bertram Prentice: Beiträge zur Geschichte des Pulegons.

In einer Mittheilung über denselben Gegenstand haben Baeyer und Henrich ein neues Derivat des Pulegons, das Nitrosopulegon beschrieben [1]). Da dieser Körper ein auffallendes Verhalten gegen Alkalien zeigte, haben wir die Untersuchung weiter fortgesetzt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass derselbe zu der Klasse der Bisnitrosoverbindungen gehört, aber insofern von den bisher bekannten abweicht, dass er bei der Spaltung sowohl eine Bisnitrosylsäure als auch ein Oxim zu liefern im Stande ist, während die früher untersuchten Glieder dieser Reihe entweder — falls sie tertiär waren — selbstverständlich nur die Bisnitrosylsäure, oder — wenn secundär — nur Oxime geliefert haben.

Das Bisnitrosopulegon wird nämlich von Salzsäure mit grösster Leichtigkeit in eine Bisnitrosylsäure und ein chlorhaltiges aber stickstofffreies Product gespalten. Alkalien führen es dagegen augenblicklich in ein Product über, welches dem ganzen Verhalten nach ein Orthoisonitrosoketon sein dürfte. Allerdings gelang es nicht, nach bekannten Methoden daraus ein Orthodiketon darzustellen, da immer Verharzung eintrat, indessen erklärt sich dieses Verhalten wohl zur Genüge durch das Vorhandensein einer benachbarten Doppelbindung.

Betrachtet man nun diese Reactionen vom Standpunkte der Semmler'schen Formel aus, welche durch die neusten Untersuchungen von Wallach [2]) eine weitere Stütze gefunden hat, so gelingt es für

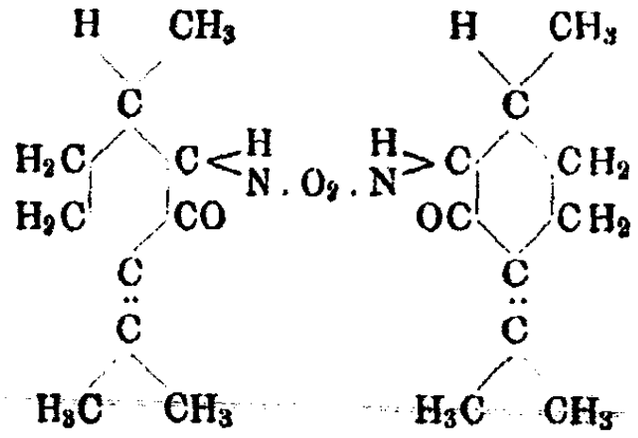
---

[1]) Diese Berichte 28, 652.

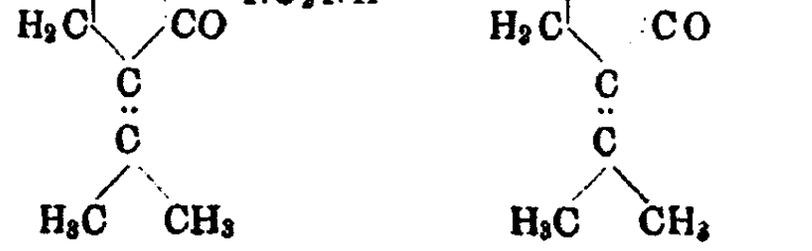
[2]) Ann. d. Chem. 289, 337.

das auffallende Verhalten des Bisnitrosopulegons eine befriedigende Erklärung zu geben. Zu diesem Zweck stellen wir die Formeln des Bisnitrosopulegons und des Bisnitrosobenzyls von Behrend und König [1]) nebeneinander.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot O_2 \cdot N \cdot C_6H_2 \cdot C_6H_5$



In dem Bisnitrosobenzyl ist die Bisnitrosogruppe — NO_2N — auf beiden Seiten sehr fest mit Kohlenwasserstoffgruppen verbunden, es kann daher nicht auffallen, dass die Sprengung nur in der Mitte erfolgt, welche wahrscheinlich zunächst zu einer wahren secundären Nitrosoverbindung führt, die dann spontan in eine Isonitrosoverbindung — das Benzaldoxim — übergeht. Im Bisnitrosopulegon ist dagegen die Bisnitrosogruppe an ein der Ketongruppe benachbartes Methylen gebunden, dessen Wasserstoffatome bekanntlich sehr beweglich sind. Es genügt daher zur Erklärung der Bildung einer secundären Bisnitrosylsäure anzunehmen, dass der Anheftepunkt der Bisnitrosogruppe der Salzsäure gegenüber lockerer ist, als das innere Gefüge der Bisnitrosogruppe. So erklärt sich ungezwungen die Spaltung des Bisnitrosopulegons durch Säuren in Bisnitrosylsäure, durch Alkalien in Isonitrosopulegon:

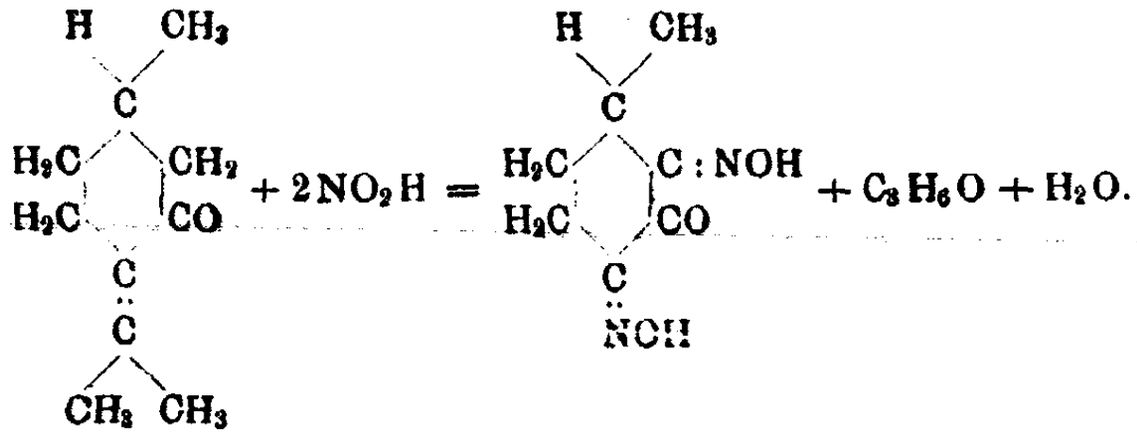


Wenn man das Nitrosochlorid energischer einwirken lässt, so wird die Gruppe C_3H_6, wahrscheinlich als Aceton, abgespalten und durch die Isonitrosogruppe ersetzt, ein Verhalten, welches, nach den oben angeführten Versuchen Wallach's über die Hydrolyse des

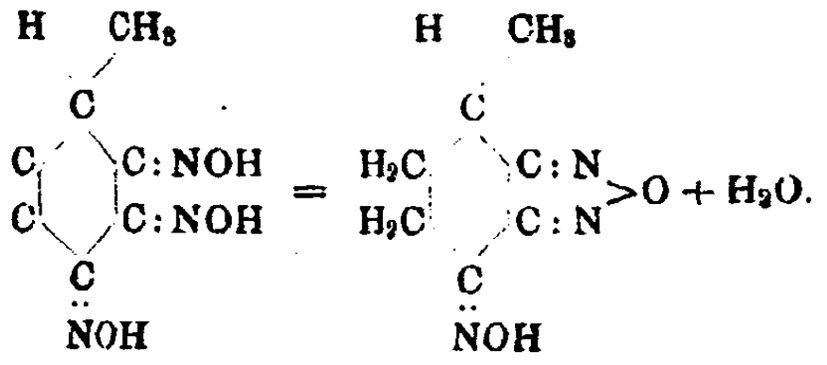
[1]) Ann. d. Chem. 263, 212.

Pulegons in Aceton und ein Keton mit 7 Atomen Kohlenstoff, nicht auffallen kann. Der so entstandene Körper ist ein Dioxim. Es folgt dies aus der Bildung eines Diacetats und der ziemlich grossen Löslichkeit der Substanz in den Lösungsmitteln mit Wahrscheinlichkeit, da die Bisnitrosoverbindungen sich meist durch grosse Schwerlöslichkeit auszeichnen.

Die Bildung des Dioxims aus dem Pulegon erklärt sich folgendermaassen:



Das Dioxim liefert endlich mit Hydroxylamin ein Trioxim, welches aber in Form eines Anhydrids auftritt:



Experimenteller Theil.

Bisnitrosopulegon.

Ein Gemisch von 50 g Pulegon, 50 g Ligroïn und 25 g Amylnitrit wird mit 10 Tropfen conc. Salzsäure versetzt. Unter Erwärmung, die durch Abkühlen mit Eiswasser möglichst verhindert werden muss, scheiden sich fast sofort farblose feine Nadeln ab, die nach 10 Minuten abfiltrirt, mit Ligroïn gewaschen und auf eine Thonplatte gebracht wurden. Wenn man die ursprüngliche Flüssigkeit während des Filtrirens durch Anwendung eines Kältegemisches möglichst kalt erhält, kann man diese Operation mehrmals wiederholen, indem man 10 Tropfen Salzsäure von neuem zusetzt und abfiltrirt, sowie die Menge der ausgeschiedenen Nadeln nicht mehr zunimmt. Auf diese Weise konnten aus 50 g Pulegon 6 g oder 10 pCt. an Bisnitrosopulegon in Form sehr feiner, weisser Nadeln gewonnen werden.

Die Mutterlauge, welche bei einer gut geleiteten Operation eine hellgrüne Farbe besitzt, kann noch beträchtliche Mengen des weiter unten beschriebenen Dioxims liefern. Zu diesem Zwecke wird sie im Kältegemisch zunächst sehr gut abgekühlt, weil sonst starke Erwärmung unter Gasentwicklung eintritt, was zur Folge hat, dass nichts Krystallinisches mehr abgeschieden werden kann. Setzt man nun noch abwechselnd kleinere Portionen Amylnitrit — im Ganzen 25 g — und 10 Tropfen Salzsäure hinzu, so scheiden sich körnige Krystalle ab, die abfiltrirt und mit Ligroïn gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 15 g aus 50 g Pulegon oder 26 pCt.

Das Bisnitrosopulegon ist unlöslich in Wasser, Ligroïn und Aether, etwas löslich in Alkohol und Chloroform. Zur Entfernung einer geringen Menge eines chlorhaltigen Körpers wurde es mit wenig Chloroform angerieben, auf ein Filter gebracht und wiederholt mit Aether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuum gab es bei der Analyse genau auf die Formel $C_{20}H_{30}N_2O_4$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente:	C 66.29,	H 8.28,	N 7.73.
Gef. »	» 66.11,	» 8.47,	» 8.02.

Isonitrosopulegon.

Bisnitrosopulegon wird unter starker Wärmeentwicklung von Natronlauge augenblicklich in Isonitrosopulegon verwandelt. Da hierbei aber ein Theil der Substanz verharzt wird, empfiehlt es sich, Ammoniak anzuwenden und folgendermaassen zu verfahren. 5 g Bisnitrosopulegon werden mit Aether übergossen, 5—10 Tropfen Ammoniak hinzugefügt und stehen gelassen. Wenn Alles gelöst ist, wird die ätherische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und zum Verdunsten hingestellt. Das so erhaltene krystallinische, aber noch etwas schmierige Isonitrosopulegon wird in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und durch fractionirtes Ausfällen mit Kohlensäure gereinigt. Isonitrosopulegon krystallisirt in strohfarbenen kurzen Nadeln, welche sich bei 122—127° zersetzen. Es ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroïn und kaltem Wasser, und kann am besten aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Kohlensäure ausgefällt.

Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{15}NO_2$:

Ber. Procente:	C 66.29,	H 8.28,	N 7.73.
Gef. »	» 66.22,	» 8.40,	» 8.04.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure giebt das Isonitrosopulegon perlmutterglänzende stickstoffhaltige Blättchen, welche wegen der geringen Ausbeute — 10 pCt. — nicht untersucht werden konnten.

Pulegondioximhydrat.

Um zu zeigen, dass in dem Isonitrosopulegon noch eine Ketongruppe enthalten ist, wurde dasselbe mit Hydroxylamin behandelt unter Zusatz von Alkohol und Bicarbonat. Nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade krystallisirte das Dioxim aus. Dasselbe ist in Ammoniak nicht löslich, wohl aber in Natronlauge und wird durch Kohlensäure aus dieser Lösung in langen prismatischen Nadeln gefällt. In Lösungsmitteln ist es schwer löslich, am leichtesten noch in Eisessig.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Wasser ausgekocht und mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{18}N_2O_3$, das Dioxim nimmt daher ein Molekül Wasser auf genau wie das Pulegonoxim, wodurch bewiesen wird, dass Bisnitrosopulegonoxim und Isonitrosopulegon Derivate des unveränderten Pulegons sind.

Ber. Procente: C 56.07, H 8.41, N 13.08.
Gef. » » 55.86, » 8.57, » 13.11.

Pulegonbisnitrosylsäure.

Als Bisnitrosopulegon mit dem siebenfachen Gewicht Aether, der bei 0° mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt war, übergossen wurde, löste es sich in kurzer Zeit auf. Die Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, mit mehr Aether aufgenommen und mit Sodalösung behandelt. Aus letzterer fällte Salzsäure die Bisnitrosylsäure in schönen glänzenden Blättchen. Durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Ligroïn wird sie in feinen, farblosen, bei 115—116° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Substanz enthält kein Chlor, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, löslich in heissem Wasser und heissem Ligroïn, schwerlöslich in den beiden letzteren Lösungsmitteln in der Kälte.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_3$:

Ber. Procente: C 56.6, H 7.54, N 13.2.
Gef. » » 56.64, » 7.67, » 13.46.

Die Pulegonbisnitrosylsäure zeigt die für die Bisnitrosylsäuren charakteristische Reaction, indem sie in Soda gelöst auf Zusatz von unterchlorigsaurem Natron einen aus Nadeln bestehenden Niederschlag giebt, der sich wie Bisnitrosopulegon verhält.

Chlorpulegon.

Die ätherische Flüssigkeit, welche durch Sodalösung von der gebildeten Bisnitrosylsäure befreit war, hinterliess beim Verdunsten ein zum Theil krystallinisch erstarrendes Oel. Die Krystalle wurden auf Thon gebracht und aus Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich waren, umkrystallisirt. Die erhaltenen langen Nadeln schmelzen bei 124—125°, sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in den andern ge-

bräuchlichen Lösungsmitteln. Die Menge war zu gering für eine Analyse und weitere Untersuchung, indessen ist kein Zweifel vorhanden, dass es ein in der Stellung 2) chlorirtes Pulegon oder ein Chlorhydrat dieser Verbindung ist.

Diisonitroso-Methylcyclohexanon.

Dieser Körper, welcher wie oben beschrieben, als Nebenproduct bei der Darstellung des Bisnitrosopulegons gewonnen wird, ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in warzigen Massen ab. Zur Reinigung wurde derselbe in Eisessig gelöst, und die nach dem Verdunsten des Eisessigs über Kalk erhaltene Krystallmasse zuerst mit Ligroïn und dann mit Aether gewaschen. Beim Erhitzen fängt er bei 170° an sich zu bräunen und zersetzt sich bei 190°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_{10}N_2O_3$:

Ber. Procente:	C 49.41,	H 5.88,	N 16.47.
Gef. »	» 49.11, 49.59,	» 5.78, 6.08,	» 16.59, 16.53.

Der Körper ist daher nicht ein Derivat des Pulegons, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eine Diisonitrosoverbindung des von Wallach durch Elektrolyse des Pulegons erhaltenen Methylcyclohexanons[1]). Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

Diacetat des Diisonitroso-Methylcyclohexanons.

Als der Körper mit Essigsäureanhydrid fünf Minuten gekocht wurde, hinterblieb nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids eine krystallinisch erstarrende Masse, die nach dem Aufbringen auf eine Thonplatte in Chloroform gelöst und mit Ligroïn gefällt wurde. Es wurden so strohfarbene Nadeln vom Schmp. 125—130° erhalten, die leicht in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Aether, in Ligroïn nicht löslich sind.

Die Analyse führte zu der Formel eines Diacetates $C_{11}H_{14}N_2O_5$.

Ber. Procente:	C 51.96,	H 5.51,	N 11.02.
Gef. »	» 51.83,	» 5.71,	» 11.25.

Anhydrid des Triisonitroso-Methylcyclohexans.

Wenn die oben beschriebene Substanz wirklich die Diisonitrosoverbindung eines Ketons ist, musste sie mit Hydroxylamin eine Triisonitrosoverbindung geben. Dies ist nun auch wirklich der Fall.

Als die Diisonitrosoverbindung in Alkohol gelöst und mit salzsaurem Hydroxylamin und Bicarbonat über Nacht stehen gelassen wurde, krystallisirte nach dem Verdunsten des Alkohols ein neuer Körper in langen Nadeln aus. Er ist in Natronlauge leicht, in Am-

[1]) Lieb. Ann. 289, 338.

moniak schwerer löslich, und wird durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt. In heissem Wasser ist er löslich und scheidet sich beim Abkühlen in langen, farblosen Nadeln ab, leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn, schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 128—129°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_9N_3O_2$, welche dem Anhydrid eines Trioxims entspricht:

Analyse: Ber. Procente: C 50.3, H 5.38, N 25.15.
Gef. » » 50.5, » 5.53, » 25.24.

Acetat des Anhydrids des Triisonitroso-Methylcyclohexans.

Die eben beschriebene Substanz lieferte beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetat. Nach einstündigem Kochen wurde das Essigsäureanhydrid durch mehrmaliges Eindampfen mit Alkohol verjagt, und der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die in feinen farblosen Nadeln sich ausscheidende Substanz besitzt den Schmp. 139—140° und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Ligroïn.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{11}N_3O_3$:

Ber. Procente: C 51.67, H 5.26, N 20.09.
Gef. » » 51.27, » 5.40, » 20.31.

---

199. C. Paal: Ueber die Desamidirung des Glutinpeptons.

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

(Eingegangen am 13. April.)

Die Peptone und Propeptone verschiedenartigsten Ursprungs besitzen sämmtlich stark basischen Charakter, welcher sich in der Bildung beständiger, mineralsaurer Salze äussert.

Die eingehender untersuchten Chlorhydrate[1]) ebenso wie die brom- und jodwasserstoffsauren Salze sind im Gegensatze zu den freien Peptonen und Propeptonen durch ihre leichte Löslichkeit in abs. Aethyl- bezw. Methylalkohol ausgezeichnet und ermöglichen durch dieses Verhalten ihre Darstellung in reinem Zustande.

Neben den stark basischen Eigenschaften besitzen die Propeptone und Peptone auch Säurecharakter. Sie liefern unter geeigneten Bedingungen beständige, durch Kohlensäure nicht zerlegbare Metallsalze[2]);

---

[1]) Diese Ber. 25, 1202, 27, 1827. H. Schrötter, Wiener Monatsh. f. Chem. 14, 612 u. 16, 609.

[2]) Diese Ber. 27, 1839.

ja es sind sogar Verbindungen darstellbar, in denen Säure und Metall zugleich an Pepton gebunden ist, wie z. B. das von mir vor einiger Zeit beschriebene, in Wasser leicht lösliche, schwefelsaure Albuminpeptonblei[1]).

Der Säurecharakter der Peptone kann entweder durch die Anwesenheit einer Carboxylgruppe, COOH, oder durch das Vorhandensein von sauren Iminresten, etwa der Combination . CO . NH . CO . entsprechend, bedingt sein. Der Umstand, dass alle Proteïnstoffe bei energischer Hydrolyse ein mehr oder minder complicirtes Gemisch von einfachen Aminosäuren liefern, weist mit einiger Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass auch in den Zwischenproducten der hydrolytischen Spaltung, den Propeptonen und Peptonen, Carboxylgruppen vorhanden sein werden. Den sicheren Beweis für die Anwesenheit mindestens einer Carboxylgruppe im Propepton- und Peptonmolekül lieferte jedoch erst die von mir festgestellte Thatsache, dass bei der Darstellung der chlorwasserstoffsauren Peptonsalze (des Glutins und Albumins) in Anwesenheit von Alkohol sich Aethylester[2]) bilden, welche, wie die bekannten Chlorhydrate der einfachen Aminosäureäther, leicht schon durch Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Alkohol verseift werden. Die Propeptone und Peptone sind also als complicirt zusammengesetzte Aminocarbonsäuren im weiteren Sinne des Wortes aufzufassen. Zur Entscheidung der Frage, ob das oder die basischen Stickstoffatome im Peptonmolekül in primärer, secundärer oder tertiärer Bindung enthalten sind, existirt meines Wissens nur ein Versuch von O. Loew[3]), der erwähnt, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pepton (wahrscheinlich ein Gemisch von Eiweisspepton und Propepton) $^1/_3$ des Stickstoffs eliminirt wird, welcher demnach in der Aminform vorhanden gewesen sein muss[4]). Ob der nach Elimination des Aminstickstoffs im Pepton verbleibende Stickstoffrest noch basische Eigenschaften zeigt, wurde nicht entschieden.

Da die salpetrige Säure nicht nur ein Reagens auf Amingruppen darstellt, sondern auch eventuell vorhandene basische Iminreste erkennen lässt, so schien es mir lohnend, das Verhalten dieser Säure gegen Peptone etwas eingehender zu verfolgen. Als Ausgangsmaterial wählte ich das leicht in fast aschefreiem Zustande darstellbare, alkohollösliche Glutinpeptonchlorhydrat, von welchem 3 Präparate in Anwendung kamen.

---

[1]) Diese Ber. **27**, 1840. [2]) Diese Ber. **25**, 1208, **27**, 1835.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. (N.F.) **31**, 134.

[4]) In der eben erwähnten Notiz führt O. Loew an: »Da bei Behandlung von Pepton mit salpetriger Säure im günstigsten Falle nur $^1/_3$ des vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak entweicht, so« usw. Die Angabe, dass der Stickstoff hierbei als Ammoniak entweicht, beruht wohl nur auf einem Druckfehler.

Die salpetrige Säure gelangte in Form ihres Silbersalzes zur Reaction. Die Verwendung des Silbernitrits bot verschiedene Vortheile; einmal dass sich das Silbersalz infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht in vollkommen reinem Zustande darstellen liess, ferner dass durch Wechselwirkung mit dem Peptonchlorhydrat alles Chlor als unlösliches Chlorsilber entfernt wurde und dass die salpetrige Säure in statu nascendi in Reaction trat.

Die Einwirkung des Silbernitrits auf das in Wasser gelöste, salzsaure Glutinpepton geht schon in der Kälte unter starker Gasentwicklung vor sich und wird durch Erwärmen unterstützt. Neben farblosem Gas, das hauptsächlich aus Stickstoff besteht, der sich nach dem Schema: $:C.NH_2 + NOOH = :C.OH + N_2 + H_2O$ bildet, machen sich gegen Ende der Reaction auch rothe Dämpfe bemerkbar, ein Zeichen, dass nicht sämmtliche salpetrige Säure durch das Pepton gebunden wird. Die Entwicklung gasförmigen Stickstoffs weist, in Uebereinstimmung mit dem oben erwähnten Versuche O. Loew's, mit Sicherheit darauf hin, dass auch im Glutinpepton ein Aminrest enthalten ist. Dass die Gruppe NH_2 nicht als Säureamidrest, $CO.NH_2$, im Pepton vorkommt, geht aus der Bildungsweise des letzteren aus Gelatine und Salzsäure (loc. cit.) hervor, wobei jedenfalls der Complex $CO.NH_2$ unter der Wirkung der Säure in COOH und NH_3 zerfallen würde. Da der im Pepton enthaltene Aminrest, wie nachstehend gezeigt werden soll, stark basischer Natur ist, so kann er auch aus diesem Grunde nur mit einem sauerstofffreien Kohlenstoffatom verknüpft sein. Die Untersuchung des Einwirkungsproducts der salpetrigen Säure auf Glutinpeptonchlorhydrat ergab, dass in demselben ein Nitrosamin vorliegt. Im Glutinpepton ist also neben der Amingruppe auch ein Iminrest NH enthalten und auch dieser zeigt, wie unten angegeben, basische Eigenschaften; er kann also nicht etwa in der Form CO.NH.CO im Pepton enthalten sein. Ich bezeichne dieses nitrosirte Pepton, in welchem die Amingruppe durch Hydroxyl ersetzt ist, als Desamidonitrosoglutinpepton. (Die Bezeichnung Oxynitrosoglutinpepton wäre ebenfalls anwendbar).

Von besonderem Interesse war es, das Säurebindungsvermögen dieses Körpers im Vergleich zum ursprünglichen Glutinpeptonchlorhydrat kennen zu lernen. Das Desamidonitrosopepton liefert ein beständiges Chlorhydrat, zeigt also noch basische Eigenschaften. Die Basicität kann nur, nachdem die Amingruppe eliminirt wurde und der Iminrest in der Form N.NO seinen basischen Charakter verloren hat, auf der Anwesenheit tertiär gebundenen Stickstoffs im Desamidonitrosopepton beruhen. Da tertiär im Kohlenstoff gebundener Stickstoff durch salpetrige Säure nicht verändert wird, so muss er sich auch im ursprünglichen Pepton vorfinden.

Das Glutinpepton enthält also mindestens 3 Stickstoffatome, von denen eines als :C.NH$_2$, das andere als :C.NH.C: und das dritte in der Form :C.N$<^{C:}_{C:}$ oder :C.N:C: vorhanden ist.

Die Salzsäurebestimmung des Desamidonitrosopeptonchlorhydrats ergab im Vergleich zum Glutinpeptonchlorhydrat, dass das Säurebindungsvermögen des ersteren fast um die Hälfte geringer war. Um zu entscheiden, ob auch der im Glutinpepton nachgewiesene Iminrest basische Eigenschaften hat, wurde aus dem Desamidonitrosopepton der Nitrosorest entfernt und das so erhaltene Desamidoglutinpepton auf sein Säurebindungsvermögen geprüft. Erwies sich der Säuregehalt des Desamidopeptonchlorhydrats höher wie der des schon erwähnten Desamidonitrosopeptonchlorhydrats, so war damit auch die Basicität des Restes :NH nachgewiesen, denn nur dieser konnte, indem sich Salzsäure an denselben anlagerte, eine Vermehrung der gebundenen Säure im Desamidosalz gegenüber der salzsauren Nitrosopeptonverbindung bedingen.

Die Elimination der NO-Gruppe liess sich entweder durch Erhitzen mit Salzsäure oder durch Reduction bewerkstelligen. Da Salzsäure möglicherweise eine tiefergreifende Veränderung bewirken konnte, so habe ich die letztere Methode gewählt. Die Gruppe :N.NO musste hierbei intermediär in :N.NH$_2$ und bei weiterer Wasserstoffzufuhr in :NH und NH$_2$ gespalten werden. Der Versuch verlief in der erwarteten Weise. Das der Nitrosogruppe beraubte Desamidoglutinpepton wurde in das Chlorhydrat übergeführt, dessen Säuregehalt in der Mitte lag zwischen dem des ursprünglichen Peptonchlorhydrats und dem des Desamidonitrosopeptonchlorhydrats. Dami war die basische Natur der im Desamidopepton und somit auch im Glutinpepton enthaltenen Iminpruppe und indirect auch die Basicität der Amingruppe im Pepton nachgewiesen, denn besässe letztere keine basischen Eigenschaften, so hätte der Säuregehalt des salzsauren Desamidopeptons, in welchem an Stelle des Aminrestes Hydroxyl enthalten ist, ebenso hoch sein müssen wie im ursprünglichen Glutinpeptonchlorhydrat.

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial kamen 3 Präparate von salzsaurem Glutinpepton in Anwendung. Die Präparate I und II waren in der von mir angegebenen Weise (loc. cit.) aus Gelatine und Salzsäu - darge stellt worden.

I. Analyse: Gef. Proc.: Asche 0.59, HCl 13.89, C 42.59, H 6.31, N 14.42.
II. » » » » 0.80, » 12.44, » 43.03, » 6.64, » 14.38, 14.29.

(Sämmtliche in dieser Mittheilung angeführten Procentzahlen für HCl, C, H und N beziehen sich auf aschefreie Substanz.)

Aus obigen Zahlen ergiebt sich für die Zusammensetzung der freien Peptone abzüglich Asche und Salzsäure folgendes Resultat:

Pepton I.: *Procente:* C 49.50, H 6.89, N 16.77.
» II.: » » 49.18, » 7.28, » 16.41, 16.33.

Beide Peptonsalze gaben, in Wasser gelöst und mit Ammonsulfat übersättigt, eine geringe Fällung. Sie bestehen demnach nicht ausschliesslich aus salzsaurem Pepton, sondern enthalten auch noch etwas Glutinpropeptonchlorhydrat.

Das Präparat III war aus dem Peptonsalz II (s. o.) dargestellt worden. Es bestand aus reinem Glutinpeptonchlorhydrat im Sinne Kühne's, welches nach einem demnächst zu beschreibenden Verfahren von dem beigemengten Propeptonsalz getrennt wurde.

Die concentrirte, wässrige Lösung des Peptonsalzes III blieb beim Sättigen mit Ammonsulfat vollkommen klar.

III. Analyse: Gef. Proc.: Asche 0.14, HCl 14.01, H_2SO_4[1]) 1.65, C 40.39, H 7.19, N 14.47.

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung des freien Peptons:

Procente: C 47.98, H 8.01, N 17.16.

Darstellung der Desamidonitrosoglutinpeptone.

Durch Einwirkung von Silbernitrit auf die Peptonsalze I und II entstand neben dem Hauptproduct, dem Desamidonitrosopepton, in geringer Menge ein diesem nahestehender Körper, welcher jedoch leicht infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol von ersterem getrennt werden konnte, während die Desamidonitrosopeptone die bemerkenswerthe Eigenschaft zeigen, nicht blos in Form ihrer Salze, sondern auch in freiem Zustande sich leicht in abs. Methyl- und Aethylalkohol zu lösen. Die freien Peptone werden dagegen bekanntlich von diesen Lösungsmitteln so gut wie gar nicht aufgenommen loc. cit.). Das Peptonsalz III unterschied sich von den Salzen I und II insofern, als durch Einwirkung von salpetriger Säure aus jenem kein in Alkohol unlösliches Nebenproduct, sondern ein Gemenge zweier Desamidonitrosopeptone entstand, von denen das eine nur in Methylalkohol, das andere in diesem und in Aethylalkohol löslich war. Auf Grund dieses Verhaltens bot ihre Trennung keine Schwierigkeit.

I. Versuch: 15 g salzsaures Glutinpepton I wurden in 75 g Wasser gelöst und zu der in einem geräumigen Becherglase befindlichen und auf dem Wasserbade erwärmten Lösung 11 g Silbernitrit

[1]) Die gebundene Schwefelsäure hatte sich bei der Trennung von Pepton- und Propeptonsalz unter Verdrängung der äquivalenten Menge Salzsäure an das Peptonsalz angelagert.

(reichlicher Uebersehuss), welches mit kaltem Wasser fein verrieben und zur Entfernung allenfalls vorhandener leichtlöslicher Beimengungen ausgewaschen worden war, in kleinen Antheilen hinzugegeben. Die Einwirkung vollziebt sich unter Gasentwicklung und starkem Aufschäumen. Die entweichenden Gase besitzen einen süsslichen Geruch, welcher an Aethylnitrit erinnert, zu dessen Bildung Gelegenheit gegeben ist, da die angewandten Peptonsalze stets wenigstens theilweise esterificirt sind [1]) (loc. cit.). Sollte die Reaction infolge zu raschen Erwärmens oder unvorsichtiger Zugabe von Silbernitrit eine heftige werden, so kann durch Hinzufügen kleiner Mengen Alkohol ein Ueberschäumen der Flüssigkeit verhindert worden. Der Process ist beendet, wenn sich in der Flüssigkeit gelöstes Silber nachweisen lässt. Längeres Erhitzen ist nachtheilig. Man filtrirt vom Chlorsilber und unverbrauchtem Silbernitrit ab, wäscht mit heissem Wasser nach und leitet in die klare, gelbe Lösung Schwefelwasserstoff ein, welcher das gelöste Silber fällt und die theils an dieses, theils an das desamidirte Pepton gebundene salpetrige Säure zerstört. Im Filtrat vom ausgeschiedenen Niederschlage ist nach kurzwährender Behandlung mit Schwefelwasserstoff stets noch salpetrige Säure nachzuweisen. Man leitet daher in das erwärmte Filtrat so lange Schwefelwasserstoff ein, als sich Trübung von ausgeschiedenem Schwefel bemerklich macht und eine Probe der Lösung (nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs) mit Jodkali-Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure noch Blaufärbung zeigt. Das nach vollendeter Zerstörung der salpetrigen Säure erhaltene Filtrat wird 3—4 mal mit Aether extrahirt und der Auszug mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleiben ein paar Tropfen eines gelben, dickflüssigen, in dem mehrfachen Volumen Wassers löslichen Oeles von eigenthümlichem Geruch. Es ist nicht unzersetzt destillirbar, zeigt beim Erhitzen geringe Gasentwicklung und konnte der unbedeutenden Quantität wegen nicht eingehender untersucht werden. Dieses Oel stammt jedenfalls von einem im salzsauren Pepton enthaltenen, geringfügigen Nebenproduct, das sich aus Gelatine durch tiefergreifende, hydrolytische Spaltung gebildet hat.

Die vom erwähnten Oel befreite, wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingeengt und in das mehrfache Volum abs. Aethylalkohols eingetragen, wobei sich ein flockiger, amorpher Niederschlag ausschied, welcher abfiltrirt und in vacuo bei 100° getrocknet wurde.

---

[1]) Da sich neben Stickstoff auch noch Aethylnitrit entwickelt, so wurde von einer volumetrischen Stickstoffbestimmung vorläufig Abstand genommen. Doch sollen in Zukunft die Versuche mit durch Kochen in wässriger Lösung verseiften Peptonsalzen wiederholt und der auf diese Weise frei von Beimengungen erhaltene Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt werden.

Das alkoholische Filtrat gab auf Zusatz von viel Aether eine reichliche, flockige Fällung, welche nach einigem Stehen an den Gefässwänden haften blieb, so dass die alkoholisch-ätherische Mutterlauge abgegossen und der Rückstand mit Aether nachgewaschen werden konnte. Der Niederschlag wurde mit abs. Alkohol bei Zimmertemperatur digerirt. Ein geringer Theil blieb ungelöst und wurde nach dem Trocknen in vacuo bei 100° mit der ersten, durch Alkohol bewirkten Fällung vereinigt. Die Gesammtausbeute dieses Nebenproductes betrug 2.5 g.

Die alkoholische Lösung des vom erwähnten unlöslichen Nebenproduct befreiten Desamidonitrosopeptons I wurde im luftverdünnten Raum bei 70° erhitzt und das Peptonderivat so in Form einer gelben, spröden, blasigen Masse erhalten, welche sich in absolutem Aethylalkohol in der Kälte vollkommen löslich erwies. Ausbeute 8 g.

Die Substanz ist sehr hyproskopisch, in jedem Verhältniss löslich in Wasser, nur wenig löslich in heissem, absolutem Methylalkohol. Sie wird in neutraler und saurer Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt und zeigt die Biuretreaction.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.53, C 48.78, H 6.80, N 15.01.

Wie schon angeführt, giebt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte, wässrige Lösung des Desamidonitrosopeptons mit Jodkalium-Stärkelösung keine Blaufärbung. Sie enthält also keine salpetrige Säure. Ebensowenig konnte gebundene Salpetersäure nachgewiesen werden. Dass aber in dem Körper thatsächlich ein Nitrosamin vorliegt, geht, abgesehen von der gelben Farbe der Verbindung in fester Form und in Lösung, daraus hervor, dass ihre mässig concentrirte, wässrige Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Flüssigkeit stark erwärmt, nach dem Verdünnen mit Wasser und Abkühlen in Jodkalium-Stärkelösung eingetragen, darin augenblicklich Blaufärbung und einen reichlichen, blauflockigen Niederschlag von Jodstärke erzeugt. Durch die heisse Schwefelsäure wird also die Nitrosogruppe — NO in Form von salpetriger Säure abgespalten. Bei Controlversuchen, bei welchen concentrirte Schwefelsäure mit destillirtem Wasser oder mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Glutinpepton vermischt und nach dem Verdünnen und Abkühlen zur Jodkalium-Stärkelösung gegeben wurde, trat erst nach einiger Zeit schwache Blaufärbung ein, welche allmählich intensiver wurde.

Wird die mit einem Tropfen Ferrosulfat versetzte wässrige Nitrosopeptonlösung mit concentrirter Schwefelsäure unterschichtet, so bildet sich an der Berührungsfläche der beiden Schichten die charakteristische Braunfärbung.

Das schon erwähnte, in Wasser lösliche, in Methylalkohol schwer, bezw. unlösliche Nebenproduct zeigte einen ziemlich be-

trächtlichen Aschengehalt. Es giebt ebenfalls die Nitrosoreaction und darf als Desamidonitrosopropepton I angesehen werden, denn es entsteht nur aus den Propepton enthaltenden Chlorhydraten I und II, während es aus dem reinen Peptonsalz III nicht erhalten werden konnte.

Analyse: Gef. Procente: Asche 4.42, C 47.08, 46.93, H 6.52, 6.59, N 15.88

Die Substanz zeigt ebenfalls die Biuretreaction und wird durch Phosphorwolframsäure gefällt.

II. Versuch: 40 g salzsaures Glutinpepton II in 200 g Wasser gelöst und 30 g in Wasser suspendirtes Silbernitrit wurden in der angegebenen Weise zur Einwirkung gebracht. Das vom Niederschlag befreite Filtrat lieferte nach dem Ausschütteln mit Aether wieder nur eine ganz geringfügige Menge des erwähnten öligen Nebenproductes. Nach Entfernung des gelösten Silbers und der salpetrigen Säure durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wurde das alkohollösliche Desamidonitrosopepton II von dem darin unlöslichen Desamidonitrosopropepton II, wie schon angegeben, getrennt und von ersterem 22 g, von letzterem 7 g erhalten, welche in ihren Eigenschaften durchaus den aus dem Glutinpeptonsalz I dargestellten Präparaten glichen.

Desamidonitrosopepton II.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.58, C 48.41, 48.42, H 6.68, 6.96, N 13.90.

Desamidonitrosopropepton II.

Analyse: Gef. Procente: Asche 3.79, C 46.85, H 6.46, N 15.34.

III. Versuch: 12 g durch Ammonsulfat nicht fällbares Glutinpeptonchlorhydrat III, in 70 g Wasser gelöst, wurden mit 10 g reinem Silbernitrit zur Reaction gebracht. Das Filtrat, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, lieferte wieder nur ein paar Tropfen des öligen Körpers. Die nach erfolgter Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung wurde von der aus dem Ausgangsmaterial stammenden geringen Menge gebundener Schwefelsäure durch genaues Ausfällen mit reinem Barythydrat befreit und auf dem Wasserbade eingeengt. Der dickflüssige Rückstand war in absolutem Methylalkohol bis auf wenige amorphe Flocken vollkommen löslich.

Das Filtrat, in vacuo auf 70—80° erhitzt, lieferte eine gelbe, leicht zerreibliche, blasige Masse, welche mit kaltem Aethylalkohol digerirt wurde.

Es blieb ein darin unlöslicher Rückstand, von welchem die alkoholische Lösung abgegossen wurde. Das mit Alkohol gewaschene Product löste sich bis auf wenige Flocken in absolutem Methylalkohol. Nach dem Erhitzen der filtrirten Lösung im luftverdünnten Raum auf 80—90° hinterblieben 2.5 g des in Methylalkohol in der Kälte leicht löslichen Desamidonitrosopeptons III als gelbe, poröse, hygroskopische Substanz.

Die äthylalkoholische Lösung, welche das Hauptproduct der Reaction enthält, lieferte nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in vacuo bei 60—70° eine gelbe, durchsichtige Masse, welche beim Erhitzen auf 100° weich wurde und sich nicht vom Glaskolben loslösen liess. Die Substanz wurde daher nochmals in Alkohol bei Zimmertemperatur gelöst und die Lösung in das mehrfache Volum Aether eingetropft. Die hygroskopische Fällung, von welcher man die alkoholisch-ätherische Mutterlauge abgiesst, nochmals mit Alkohol digerirt, hinterliess wieder einen unlöslichen Rückstand, der von Methylalkohol leicht aufgenommen wurde. Die nach dem Erhitzen in vacuo erhaltene Masse betrug 1 g und wurde mit dem methylalkohollöslichen Product (s. o.) vereinigt.

Die äthylalkoholische Lösung gab nach dem Erhitzen im luftverdünnten Raum auf 60—70° 2.5 g äthylalkohollösliches Desamidonitrosopepton III, als sehr hygroskopische, gelbe, blasige Masse, die sich leicht und vollständig in kaltem Aethyl- und Methylalkohol löste. Die Hauptmenge dieses Körpers war in der ätherisch-alkoholischen Mutterlauge enthalten, welche leider durch einen unglücklichen Zufall verloren ging.

Methylalkohollösliches Desamidonitrosopepton III.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.48, C 46.06, H 6.56, N 15.69.

Aethylalkohollösliches Desamidonitrosopepton III.

Analyse: Gef. Proc.: Asche 0.34, C 43.80, 43.94, H 6.91, 7.25, N 16.24, 16.43.

Beide Verbindungen zeigen dasselbe Verhalten wie die (alkohollöslichen) Nitrosamine I und II.

Chlorhydrate der Desamidonitrosoglutinpeptone.

Diese Salze wurden durch Auflösen der freien Nitrosoverbindungen in wenig absolutem Alkohol und Zusatz von alkoholischer Salzsäure in geringem Ueberschuss dargestellt. Beim Eintragen der Lösung in das mehrfache Volum trocknen Aethers fallen die Salze in Form äusserst hygroskopischer, käsiger Flocken aus, die sich zu einer zähen Masse zusammenballen, von welcher die Alkohol-Aethermischung abgegossen wird. Um die Chlorhydrate in trockenem Zustande zu erhalten, werden sie nach abermaligem Lösen in absolutem Alkohol in vacuo auf 60—70° erhitzt, wobei sie nach dem Verflüchtigen des Lösungsmittels in eine gelblich gefärbte, leicht zerreibliche, blasige Substanz von grösster Hyproskopicität übergehen. Erhitzt man bis gegen 100°, so sintern die Salze und verwandeln sich in eine gummiähnliche, durchsichtige Masse, die fest an den Gefässwänden haftet. In manchen Fällen ist 2—3 maliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether nöthig, ehe es gelingt, die Salze in die leicht zerreibliche, poröse Form überzuführen.

Chlorhydrat aus dem alkohollöslichen Desamidonitrosopepton I, durch zweimaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether dargestellt.

Analyse: Gef. Procente: H Cl 7.69.

Chlorhydrat aus dem alkohollöslichen Nitrosaminderivat II, dreimal gelöst und gefällt.

Analyse: Gef. Procente: H Cl 7.50

Chlorhydrat aus dem äthylalkohollöslichen Nitrosopepton III. Einmalige Fällung mit Aether.

Analyse: Gef. Procente: H Cl 10.06.

Chlorhydrat aus dem methylalkohollöslichen Desamidonitrosopepton III, zweimal mit Aether gefällt.

Analyse: Gef. Procente: H Cl 8.39

Sämmtliche Salze lösen sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, daher ging auch das in Aethylalkohol nur wenig lösliche, methylalkohollösliche Desamidonitrosopepton III, in Aethylalkohol suspendirt, nach Zusatz der alkoholischen Salzsäure sofort in Lösung.

Da nicht ausgeschlossen war, dass schon durch Zusatz der alkoholischen Salzsäure zu den gelösten Nitrosopeptonen eine wenigstens theilweise Abspaltung des Nitrosorestes in Form von NOCl erfolgt, so wurden die alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen auf salpetrige Säure bezw. Nitrosylchorid oder Aethylnitrit geprüft, immer mit negativem Resultat. Werden aber die Salze bei Gegenwart freier Säure längere Zeit erhitzt, dann findet eine derartige Spaltung statt. So lieferte z. B. das methylalkohollösliche Desamidonitrosopepton III ein Chlorhydrat, das nach wiederholtem Erhitzen seiner alkoholischen Lösung, die eine Spur Säure enthielt, nur mehr einen Gehalt von 4.25 pCt Salzäure besass. Offenbar war in diesem Falle ein Theil der gebundenen Salzsäure mit dem Nitrosaminrest in Reaction getreten:

$$HCl + :N.NO = :NH + NOCl.$$

Desamidoglutinpepton.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, lässt sich der im Desamidonitrosopepton enthaltene Nitrosorest durch Einwirkung von Salzsäure in der Wärme eliminiren. Eine tiefergreifende Wirkung der Säure ist aber dabei nicht ausgeschlossen. Es wurde daher mit Erfolg versucht, das Nitrosamin auf wässrigem Wege durch Reduction in Imidbase und Ammoniak zu spalten:

$$:N.NO + 6\,H = :NH + NH_3 + H_2O.$$

Als geeignetes Reductionsmittel erwiesen sich granulirtes Zink und verd. Schwefelsäure, welche den grossen Vortheil boten, dass sich nach beendigter Einwirkung sämmtliche in Lösung vorhandenen, anorganischen Substanzen vollständig entfernen liessen, wodurch allein die Isolirung des reinen Desamidopeptons ermöglicht wurde. 6 g

alkohollösliches Desamidonitrosopepton II wurden in 50 g Wasser gelöst, 10 g granulirtes Zink hinzugegeben und in kleinen Antheilen verdünnte Schwefelsäure zufliessen gelassen. Die Reduction verläuft unter Erwärmung, die durch Kühlen mit Wasser gemässigt wird. Im ersten Stadium der Einwirkung besass die Lösung reducirende Eigenschaften. Eine Probe schwärzte ammoniakalische Silberlösung, ein Zeichen, dass das Nitrosamin in ein secundäres Hydrazin übergegangen war. Bei längerer Dauer des Reductionsprocesses zeigte sich diese Reaction nicht mehr.

Nach ungefähr 12stündigem Stehen ist die ursprünglich gelbe Lösung nahezu farblos geworden. Zu der vom unangegriffenen Zink abgegossenen Flüssigkeit giebt man reine Barythydratlösung, bis keine Fällung mehr erfolgt und die Reaction deutlich alkalisch ist. Dadurch werden Zinksulfat und Schwefelsäure als unlösliches Zinkhydroxyd und Baryumsulfat gefällt. Es wird vom Niederschlag abfiltrirt, dieser gut ausgewaschen und das gesammte Filtrat bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches auf dem Wasserbade schwach erwärmt (nicht über 50°). Hierauf entfernt man den gelösten Baryt durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure. Das von Baryum und Schwefelsäure freie Filtrat wurde auf dem Wasserbade concentrirt. Der Rückstand war bis auf wenige Flocken in abs. Methylalkohol löslich. Das in vacuo auf 80—90° erhitzte Filtrat lieferte das Desamidopepton II als hygroskopische, schwach gelb gefärbte, poröse Masse.

Analyse: Gef. Procente: Asche 1.55, C 48.07, H 6.93, N 14.41.

Das Desamidopepton war selbst in heissem Aethylalkohol nur wenig und unvollständig löslich. Durch Elimination des Nitrosorestes war somit eine Verminderung der Löslichkeit eingetreten; denn während das Nitrosaminderivat sich sehr leicht in kaltem Methyl- und Aethylalkohol löst, wird die Imidbase nur mehr von ersterem Lösungsmittel aufgenommen. Da das Desamidopepton bei nochmaligem Lösen in absolutem Methylalkohol einen geringen Rückstand hinterliess, so wurde die davon abfiltrirte Flüssigkeit im luftverdünnten Raum zur Trockne gebracht. Die Substanz erwies sich nun in Methylalkohol in der Kälte klar löslich. Die Analyse zeigte, dass durch diese weitere Reinigung keine Aenderung in der Zusammensetzung der Substanz hervorgebracht worden war.

Analyse: Gef. Procente: C 48.08, H 7.02, N 14.51.

Das Desamidopepton gab, wie zu erwarten, keine Reaction auf salpetrige Säure; es zeigt die Biuretreaction und wird durch Phosphorwolframsäure gefällt.

Salzsaures Desamidoglutinpepton

wurde wie die schon beschriebenen Desamidonitrosopeptonchlorhydrate dargestellt. Die freie Base in Aethylalkohol suspendirt, ging auf

Zusatz von alkoholischer Salzsäure unter schwacher Wärmeentwicklung in Lösung. Diese wird in viel Aether eingetragen und der Niederschlag nach nochmaligem Lösen und Fällen in absolutem Aethylalkohol aufgenommen und das gelöste Salz durch Erhitzen auf 65° in vacuo in feste Form übergeführt. Das Chlorhydrat wurde so als sehr hygroskopische, gelbliche, poröse Masse erhalten.

Analyse: Gef. Procente: HCl 9.66

Es war somit im Vergleich zum Nitrosopepton II (mit 7.50 pCt. HCl) eine Erhöhung des Säurebindungsvermögens eingetreten.

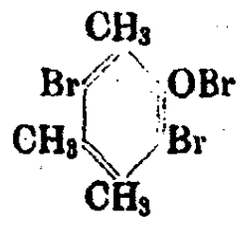
Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auf die Peptone der genuinen Eiweisskörper ausgedehnt werden.

Meinem ehemaligen Privatassistenten, Dr. W. Schilling, und meinem derzeitigen, Dr. H. Apitzsch, sage ich für ihre eifrige und sachkundige Unterstützung auch an dieser Stelle besten Dank.

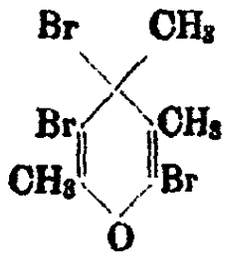
200. K. Auwers: Ueber Dibrompseudocumenolbromid und analoge Verbindungen.

(Eingeg. am 11. April.)

Für das Tribromderivat von der empirischen Formel $C_9H_9Br_3O$, welches durch energische Bromirung von Pseudocumenol gewonnen wird [1]), hatte ich die Formel

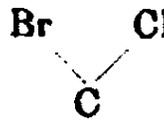


als möglich hingestellt. Dieses Schema schien mir vor allem der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit des Körpers besser Rechnung zu tragen als die verschiedenen Formeln, die man der Verbindung ertheilen konnte unter der Annahme, dass sie zur Klasse der Zinckeschen Ketobromide gehöre. Dem gegenüber hat Zincke [2]) die letztere Auffassung bevorzugt und der Substanz die Formel



[1]) Diese Berichte 28, 2888, 2902, 2910.

[2]) Diese Berichte 28, 3125.

ertheilt, wobei es zunächst noch unentschieden bleibt, ob die Gruppe  sich, wie angenommen, in Parastellung, oder in Orthostellung zur Carbonylgruppe befindet.

Ehe ich die Discussion über diese Formeln wieder aufnehme, will ich im Folgenden die Ergebnisse weiterer Untersuchungen zusammenstellen, die ich inzwischen über dieses Tribromderivat angestellt habe.

Untersucht waren früher u. a. die Derivate, welche bei der Einwirkung von Anilin, Piperidin, Dimethylanilin und Pyridin auf den Bromkörper entstehen. Da jede dieser Verbindungen in charakteristischer Weise von den anderen verschieden war, erschien es wünschenswerth, weitere primäre, secundäre und tertiäre Basen der aliphatischen wie der aromatischen Reihe auf das Bromid einwirken zu lassen. Dabei wurden von Neuem grosse Unterschiede beobachtet.

Ammoniak liefert je nach den Versuchsbedingungen ein Mono- und ein Trisubstitutionsproduct von den Formeln $C_9H_9Br_2O.NH_2$ und $(C_9H_9Br_2O)_3N$. Die vermuthlich gleichfalls existirende secundäre Base konnte nicht gefasst werden. Der primäre Körper wird durch Eisessig leicht zersetzt, indem unter Abspaltung von Ammoniak das früher beschriebene Stilbenderivat von der Formel $(C_9H_8Br_2O)_2$ entsteht:

$$2C_9H_9Br_2O.NH_2 - 2NH_3 = C_9H_8Br_2O : C_9H_8Br_2O.$$

Während sich aus Anilin und dem Tribromderivat durch Wechselwirkung gleicher Moleküle die secundäre Base $C_9H_9Br_2O.NHC_6H_5$ bildet, entstehen bei der Einwirkung aliphatischer Monamine tertiäre Substitutionsproducte des Ammoniaks, wie $(C_9H_9Br_2O)_2NCH_3$ und $(C_9H_9Br_2O)_2NC_2H_5$, indem zwei Moleküle Bromid sich mit einem Molekül Base umsetzen. Auch wenn das Amin im Ueberschuss angewandt wird, treten keine anderen Reactionsproducte auf. Bei Wasserbadtemperatur sind diese Basen beständig, kocht man sie aber längere Zeit mit Natronlauge, so spalten sie Amin ab und gehen in das bei 232° schmelzende Stilbenderivat über.

β-Naphtylamin verhält sich dem Anilin analog, denn es liefert die Verbindung $C_9H_9Br_2O.NHC_{10}H_7$. Kochen mit Natronlauge greift die Base nicht an, löst man sie aber in Eisessig und fügt zu dieser Lösung Wasser, so scheidet sich das Stilbenderivat ab.

Von den früher untersuchten Umsetzungsproducten des Tribromderivates mit Basen zeichnete sich die Piperidinverbindung durch die Leichtigkeit aus, mit der sie in Piperidin und das Stilbenderivat zerfiel. Das Gleiche scheint allgemein für die Reactionsproducte des Dibrompseudocumenolbromids mit secundären Basen zu gelten, denn die mit Diäthylamin und Methylanilin erhaltenen Verbindungen

$C_9H_9Br_2O.N(C_2H_5)_2$ und $C_9H_9Br_2O.N(CH_3)C_6H_5$ sind gleichfalls gegen höhere Temperatur sehr unbeständig.

Tertiäre Basen wirken sehr verschieden auf den Bromkörper ein. Diäthylanilin lagert sich wie Dimethylanilin zunächst an. Das entstehende Additionsproduct $C_9H_9Br_3O.N(C_2H_5)_2C_6H_5$ enthält das eine Bromatom viel fester gebunden als die entsprechende Dimethylverbindung, denn während diese schon an kalte verdünnte Natronlauge sofort Bromwasserstoff abgiebt, kann man die Diäthylverbindung eine halbe Stunde mit Natronlauge kochen, ohne dass sie sich wesentlich verändert. Erst bei andauerndem Erhitzen mit Natronlauge verliert die Substanz ein Molekül Bromwasserstoff und geht in eine Base über, die der entsprechenden dimethylirten Verbindung analog ist.

Chinolin liefert gleichfalls ein Additionsproduct, das jedoch bei dem Versuch, Bromwasserstoff abzuspalten, Chinolin verliert und in den Stilbenkörper (232°) übergeht.

Mit wässrigem Trimethylamin war eine Einwirkung nicht zu erzielen. Triäthylamin in benzolischer Lösung entzieht dagegen dem Tribromderivat ein Molekül Bromwasserstoff. Das Reactionsproduct ist in diesem Falle jedoch nicht das vielfach erwähnte Stilbenderivat, sondern ein alkaliunlöslicher Körper, der bei etwa 230° schmilzt und mit jenem anscheinend isomer ist. Wahrscheinlich ist dies dieselbe Substanz, die bei der Zersetzung des Pyridinderivates entsteht, und vielfach als Nebenproduct bei den verschiedenen Bildungsweisen des Stilbenderivates auftritt.

Identisch mit diesem Körper ist vielleicht auch eine Substanz von gleicher empirischer Zusammensetzung, welche sich neben dem Stilbenderivat und anderen Producten bildet, wenn man das Dibrompseudocumenolbromid längere Zeit mit wässriger Sodalösung in Berührung lässt. Sie ist gleichfalls unlöslich in Alkalien und schmilzt unscharf gegen 230°. Diese Reaction muss jedoch ebenso wie die Einwirkung von Natronlauge auf das Tribromderivat noch genauer studirt werden.

Frisch gefälltes Silberoxyd scheint in dem Bromkörper das reactionsfähige Bromatom gegen Hydroxyl zu ersetzen, so dass ein Körper von der Formel $C_9H_9Br_2O.OH$ entsteht. Dieser Körper, der sich leicht in Alkalien löst, hat die gleiche Zusammensetzung wie das früher von mir beschriebene Oxydibrompseudocumenol (166°) und das von Zincke (a. a. O.) erhaltene Oxydationsproduct des Dibrompseudocumenols (161—162°). Da die neue Verbindung jedoch bei 240—245° schmilzt, ist sie mit keinem der beiden Körper identisch, sondern besitzt wahrscheinlich das doppelte Molekulargewicht. Die nähere Untersuchung dieses Productes steht noch aus.

Wie früher hervorgehoben wurde, bietet die Formulirung der aus tertiären Basen und Dibrompseudocumenolbromid entstehenden Verbindungen besondere Schwierigkeiten. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass die Derivate des Dimethyl- und Diäthylanilins im Gegensatz zu den aus primären und secundären Basen erhaltenen Producten mehr oder weniger leicht Halogenalkyle addiren. Diese Additionsproducte sind jedoch wider Erwarten unlöslich in Alkalien, während die freien Basen sich leicht in ihnen lösen. Kocht man die Halogenalkylate mit Alkalien, so entstehen Verbindungen, die gleichfalls alkaliunlöslich sind, selbst aber so stark basischen Charakter besitzen, dass sie rothes Lacmuspapier bläuen. Die nähere Untersuchung der Base, welche aus dem Jodmethylat des Dimethylanilinderivates entsteht, ergab, dass sie aus diesem durch Ersatz des Jodatoms gegen die Hydroxylgruppe entsteht. Den Körpern kommen die empirischen Formeln $C_9H_9Br_2O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_3J$ und $C_9H_9Br_2O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_3OH$ zu.

Wie durch die verschiedensten Radicale, lässt sich das reactionsfähige Bromatom des Dibrompseudocumenolbromids auch gegen Chlor und Jod austauschen. Zur Gewinnung dieser Verbindungen verwandelt man zunächst das Tribromderivat in das früher beschriebene, bei 113° schmelzende Acetat, $C_9H_9Br_2O \cdot C_2H_3O_2$ [1]). Löst man diese Verbindung dann in Eisessig und leitet Chlor- oder Jodwasserstoffgas ein, oder fügt die concentrirten wässrigen Säuren zu der Lösung, so scheiden sich das Chlorid und Jodid in schönen Krystallen aus, die so gut wie chemisch rein sind. Bromwasserstoffsäure regenerirt aus dem Acetat das Tribromderivat, das auf diesem Wege leicht in vorzüglicher Reinheit gewonnen werden kann. Da die Umwandlung des Bromids in das Acetat, sowie dessen Ueberführung in das Chlorid oder Jodid annähernd quantitativ verlaufen, so sind diese Substanzen bequem in grösseren Mengen zu gewinnen.

Den Umwandlungsprocess kann man durch folgende Gleichungen darstellen:

$$C_9H_9Br_2O \cdot Br + Na \cdot C_2H_3O_2 = NaBr + C_9H_9Br_2O \cdot C_2H_3O_2.$$
$$C_9H_9Br_2O \cdot C_2H_3O_2 + HCl(HBr, HJ) = C_9H_9Br_2O \cdot Cl(Br, J) + C_2H_4O_2.$$

Die Krystallform, die Löslichkeitsverhältnisse und das gesammte chemische Verhalten des Chlorids und Jodids entsprechen vollkommen denen des Bromids. Daher entstehen aus ihnen bei der Einwirkung von Alkoholen oder Basen unter Abspaltung von Chlor- oder Jodwasserstoffsäure dieselben Producte, die man aus dem Bromid gewinnt. Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 109—110°, der des Jodids bei 134—136°. Das Bromid schmilzt bei 125—126°. Alle drei Verbindungen krystallisirt man besten aus Eisessig oder Ligroïn um.

[1]) Diese Berichte 28, 2919.

Auch gewisse Umsetzungsproducte des Tribromids mit Basen lassen sich leicht in die verschiedenen Halogenderivate umwandeln. Kocht man beispielsweise das Piperidinderivat einige Zeit mit Eisessig, so kann man aus der Lösung nach Belieben das Chlorid, Bromid oder Jodid ausfällen. Ob alle bisher beschriebenen basischen Producte sich analog verhalten, und ob man die Umwandlung derselben in die Halogenide direct durch Erhitzen mit den betreffenden Säuren erzielen kann, ist noch nicht untersucht.

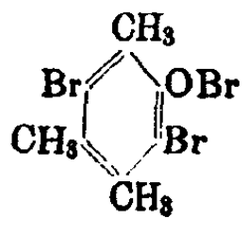
Offenbar bildet sich bei diesen Reactionen als Zwischenproduct zunächst das Acetat, welches dann durch die Mineralsäure in der angegebenen Weise zersetzt wird.

In analoger Weise lässt sich das Oxydibrompseudocumenol vom Schmp. 166° in das Bromid zurückverwandeln, wenn man es zuvor mit Eisessig kocht, während es unverändert bleibt, wenn man in seine benzolische Lösung Bromwasserstoffgas leitet.

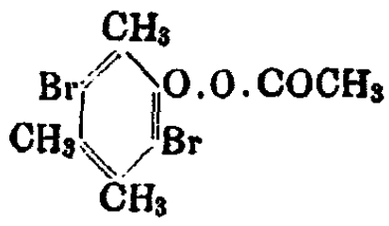
Die Derivate der Alkohole, z. B. die Methoxylverbindung, werden durch Kochen mit Eisessig nicht verändert und liefern daher auch keine Halogenide.

Versuche, eine analoge Fluorverbindung zu erhalten, sind bis jetzt fehlgeschlagen. Dagegen scheinen ein Nitrat und ein Sulfat zu existiren, doch muss noch festgestellt werden, ob sie analoge Zusammensetzung und analogen chemischen Charakter wie das Bromid besitzen.

Die im Vorstehenden und früher mitgetheilten Thatsachen gestatten zwar noch keine bestimmte Entscheidung zwischen den verschiedenen für das Tribromderivat und seine Analogen möglichen Formeln, machen jedoch die früher von mir befürwortete Bromoxylformel weniger wahrscheinlich. Die neueren Versuche haben ergeben, dass Chlorid, Bromid, Jodid und Acetat analog constituirte Körper sind; wählt man also für das Bromid den Ausdruck

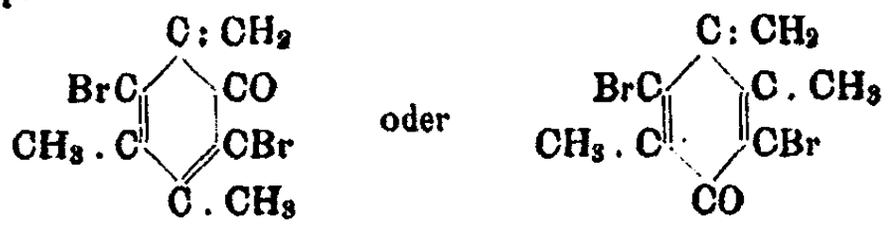


so muss man dem Acetat die Formel

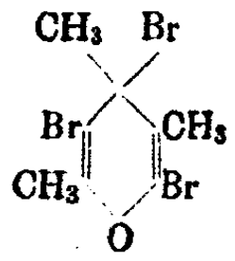


ertheilen, die an sich unwahrscheinlich ist und die Entstehung des Acetats aus dem Oxydibrompseudocumenol und Essigsäureanhydrid nicht recht verstehen lässt. Auch die Bildung der Halogenide aus

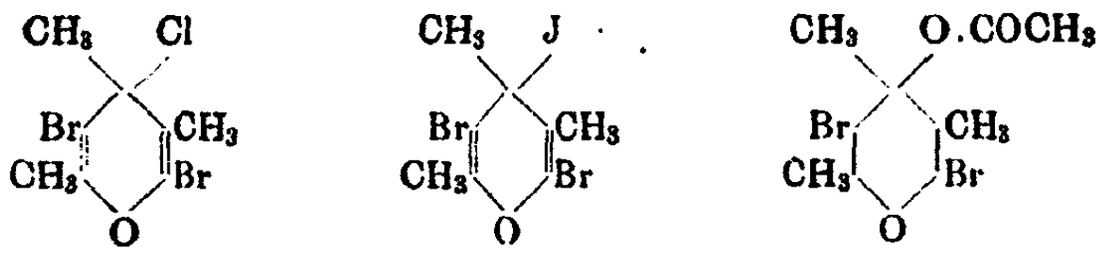
dem Acetat spricht gegen die Bromoxylformel. Bei dieser Reaction kann man zunächst eine Abspaltung von Essigsäure annehmen, die, gleichgültig ob man von der Zincke'schen Anschauung oder von der meinigen ausgeht, zu dem von Zincke angenommenen ungesättigten Zwischenproduct



führt. Wenn nun in der zweiten Phase der Reaction das Zwischenproduct Halogenwasserstoff addirt, so wird die Anlagerung naturgemäss an der Gruppe $CH_2 : C$ stattfinden, während der Uebergang der Carbonylgruppe in die Gruppe CO Br jeder Analogie entbehren würde. Nimmt man mit Zincke vorläufig willkürlich an, dass sich die Methylen- und Carbonylgruppe in Parastellung zu einander befinden, und nimmt man weiter an, dass sich, wie bei ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, das Halogenatom an das mindest hydrogenisirte Kohlenstoffatom begiebt, so kommt man zu der von Zincke vorgeschlagenen Formel des Tribromderivates



Daraus ergeben sich dann nach Analogie für das Chlorid, Jodid und das Acetat die Formeln

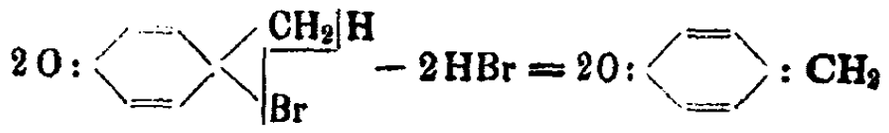


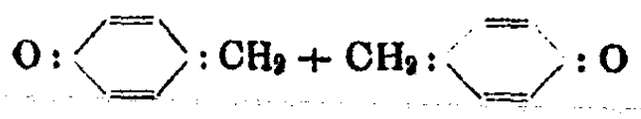
Nach dieser Auffassung enthalten alle vier Verbindungen eine Methylgruppe und einen tertiär gebundenen Säurerest am gleichen Kohlenstoffatom. Auf dieser charakteristischen Atomgruppirung, welche zur leichten Abspaltung von Säure befähigt, würde die eigenartige Reactionsfähigkeit dieser Körper beruhen, durch welche sie sich vor den bisher bekannten Ketochloriden und -bromiden auszeichnen.

Alle Versuche, die von Zincke als Zwischenproduct angenommene Methylenverbindung zu fassen, sind freilich bisher gescheitert. Wenn man aus dem Tribromderivat vorsichtig ein Molekül Bromwasserstoff herausnimmt, so erhält man nicht den monomolekularen Körper

$C_9H_8Br_2O$, sondern die Reste treten sogleich zusammen, um das dimolekulare Stilbenderivat oder den ihm isomeren alkaliunlöslichen Körper zu bilden.

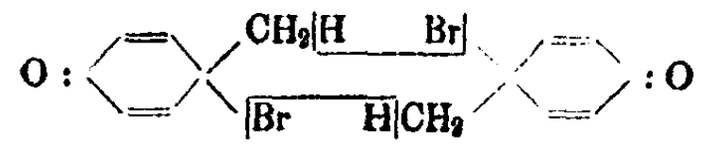
Im ersten Falle wird Bromwasserstoff intramolekular abgespalten und die entstehenden Reste treten unter Wanderung eines Wasserstoffatoms paarweise zusammen. Unter Weglassung der für die Reaction belanglosen Substituenten kann der Vorgang durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

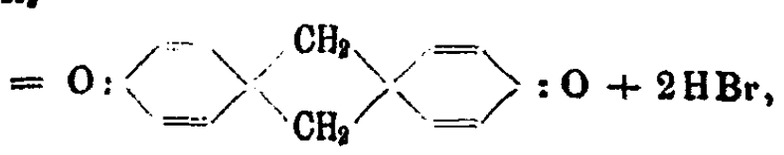






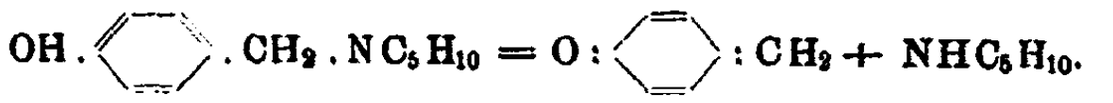
Im anderen Falle findet vielleicht die Abspaltung von Bromwasserstoff intermolekular statt, etwa nach folgendem Schema:

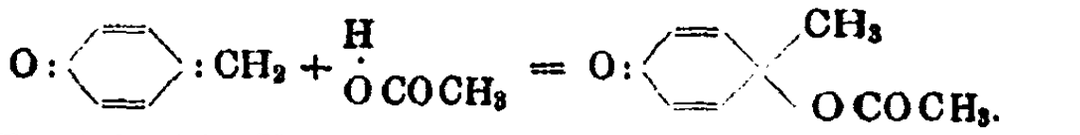




doch kann man auch an eine Verkettung der Methylengruppen und Sauerstoffatome denken.

Bei anderen Reactionen verhindert die grosse Additionsfähigkeit die Isolirung des Zwischenproductes. Beispielsweise wird das Piperidinderivat durch Kochen mit Eisessig in das Acetat umgewandelt, ein Vorgang, der folgenden Gleichungen entsprechen kann:

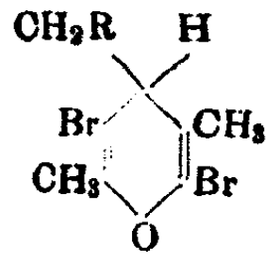




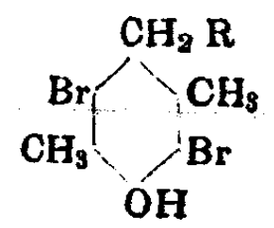
Es sind viele Versuche angestellt worden, die Reaction so zu leiten, dass sie bei der Bildung des Zwischenproductes stehen blieb, doch wurde stets entweder das unveränderte Piperidinderivat oder das Acetat erhalten.

Nimmt man die Existenz des Zwischenproductes an, so erfolgt, wie Zincke ausführt, die Bildung der verschiedenen Umwandlungsproducte des Tribromderivats durch Addition der betreffenden Agentien an das Methylenderivat. Im Gegensatz zur Anlagerung von Säuren tritt jedoch der Rest des Wassers, der Alkohole und der Basen nicht an das Kohlenstoffatom des Kerns, sondern an das der Methylen-.

gruppe, während das Wasserstoffatom sich mit dem Kohlenstoffatom des Kerne verbindet. Es entstehen somit zunächst Producte von der allgemeinen Formel



die dann durch Wanderung des tertiären Wasserstoffatoms in die alkalilösliche Form



übergehen. Man gelangt somit von der Zincke'schen Auffassung ausgehend für die alkalilöslichen Umwandlungsproducte des Tribromderivates zu den gleichen Formeln, die ich früher versuchsweise aufgestellt habe.

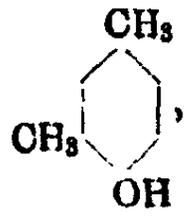
Immerhin bleibt noch eine Reihe von Schwierigkeiten bestehen. Dass durch Einwirkung von Natriumacetat auf das Tribromderivat und durch Acetylirung des Oxydibrompseudocumenols das gleiche Acetat entsteht, ist verständlich, wenn man im letzteren Falle annimmt, dass zunächst unter Wasserabspaltung die Methylenverbindung entsteht, welche dann unter Anlagerung von Essigsäure in das Acetat übergeht. Auffälliger erscheint, dass schon Eisessig diese Wasserabspaltung bewirken soll, da auch beim Erhitzen mit Eisessig das Acetat aus dem Oxykörper entsteht. Zum Vergleich sollen *o*- und *p*-Oxybenzylalkohol in ähnlicher Richtung untersucht werden.

Unerklärt bleibt ferner, warum gerade die Umsetzungsproducte der secundären Basen mit dem Tribromderivat so ausserordentlich leicht zerfallen; vielleicht werden Versuche über die Einwirkung substituirter Benzylchloride auf Piperidin hierüber Aufklärung verschaffen.

Auf die Schwierigkeiten, welche die Formulirung der aus tertiären aromatischen Basen entstehenden Producte bietet, ist schon früher hingewiesen worden. Durch die neuerdings aufgefundene Thatsache, dass diese Basen durch Addition von Halogenalkylen ihre Löslichkeit in Alkalien verlieren, werden diese Schwierigkeiten noch vermehrt. Eine eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gang.

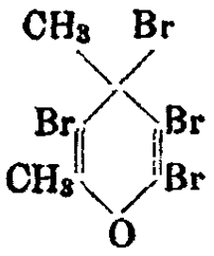
Auch das vermuthliche Stilbenderivat muss noch weiter studirt werden. Vorläufig ist nur festgestellt, dass der Körper ein Molekül Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung zu addiren vermag, was im Einklang mit seiner angenommenen Constitution steht.

Um zu prüfen, ob analoge Bromverbindungen auch aus anderen Phenolen entstehen, habe ich die Einwirkung von Brom auf *as-m*-Xylenol,

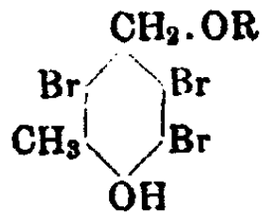


untersucht. Thatsächlich beobachtet man hier ähnliche Erscheinungen, nur wird die Arbeit in diesem Falle dadurch erheblich erschwert, dass hier zwei Bromirungsproducte entstehen, die in Alkalien unlöslich sind, durch Alkohole und Basen aber in der Kälte in alkalilösliche Producte umgewandelt werden. Wegen ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften lassen sich die beiden Körper nur schwierig von einander scheiden; als bestes Trennungsmittel hat sich bisher fractionirte Krystallisation aus siedendem Ligroïn erwiesen, die jedoch mit grossen Verlusten verbunden ist.

Der eine Körper, der bei 134—136° schmilzt, ist das genaue Analogon des Dibrompseudocumenolbromids. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_8Br_4O$, die man, in Anlehnung an die Zincke'sche Formel für das Tribromderivat des Pseudocumenols, in das Symbol



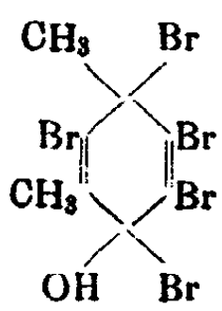
auflösen kann. Alkohole spalten aus ihm mit Leichtigkeit ein Molekül Bromwasserstoff ab, und es entstehen alkalilösliche Verbindungen von dem Typus



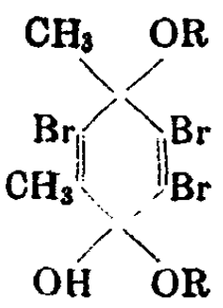
Rein dargestellt und analysirt sind bis jetzt die Methoxyl- und Aethoxylverbindung. Basen liefern gleichfalls alkalilösliche Producte, die völlig den betreffenden Pseudocumenolderivaten zu entsprechen scheinen.

Weniger sicher ist bis jetzt die Natur des zweiten Bromderivats erkannt. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 170°, wahrscheinlich etwas höher; Präparate verschiedener Darstellung zeigten etwas abweichende und nicht ganz scharfe Schmelzpunkte. Die Analysen des Körpers und seiner Umwandlungsproducte machen es wahrscheinlich, dass ihm

die Formel $C_8H_7Br_5O$ zukommt, schliessen jedoch die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $C_8H_5Br_5O$ nicht aus. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Körpern werden in dieser Verbindung zwei Bromatome durch Alkoholreste unter Bildung alkalilöslicher Producte ersetzt. Vielleicht kann man die Constitution dieses Bromkörpers durch die Formel



ausdrücken. Sein Dimethoxy- und Diäthoxyderivat entspricht dann der Formel



Bei der Reduction mit Zink und Bromwasserstoffsäure gehen beide Bromverbindungen, wie Hr. Ziegler fand, der mit der weiteren Untersuchung dieser Körper beschäftigt ist, in das bereits bekannte[1]) Tribromxylenol vom Schmp. 179° über.

Da auch das asym. *m*-Xylenol wie das Pseudocumenol eine zum Hydroxyl orthoständige und eine paraständige Methylgruppe enthält, lässt sich vorläufig nicht entscheiden, ob sich das reactionsfähige Bromatom in Ortho- oder in Parastellung zur Ketongruppe anlagert. Die Frage wird sich voraussichtlich durch eine Untersuchung des *o*- und *p*-Kresols lösen lassen. Da Hr. Prof. Zincke, wie er mir freundlichst mittheilte, zur Zeit mit derartigen Arbeiten beschäftigt ist, sehe ich von der Ausführung dieser Versuche ab.

Anhangsweise sei an dieser Stelle eine Reihe von Versuchen erwähnt, die sich auf verschiedene Derivate des Pseudocumenols beziehen.

In meiner ersten Arbeit[2]) über dieses Phenol habe ich eine Anzahl von Reactionen aufgeführt, bei denen das Dipseudocumenol, $(C_9H_{11}O)_2$, entsteht. In guter Ausbeute erhielt ich den Körper durch Oxydation von Pseudocumenol mit Kaliumbichromat in Eisessig;

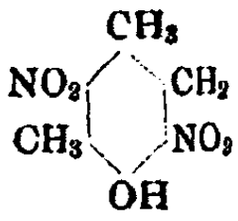
---

[1]) Jacobsen, diese Berichte 11, 25.
[2]) Diese Berichte 17, 2976; 18, 2655.

ferner beobachtete ich seine Bildung bei der Einwirkung von Eisenchlorid oder verdünnter rother Salpetersäure auf das Phenol, endlich bei der Darstellung des Phenols aus Pseudocumidin. Bei den beiden letzten Bildungsweisen ist offenbar die salpetrige Säure das oxydirende Agens, denn Hr. Marwedel fand, dass man Dipseudocumenol als Hauptproduct erhält, wenn man bei der Diazotirung des Pseudocumidins statt eines zwei Moleküle Nitrit anwendet. Arbeitet man in dieser Weise, so geht mit Wasserdampf nur wenig Pseudocumenol über; im Kolben hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, aus dem man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig grössere Mengen reines Dipseudocumenol gewinnen kann. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 170°[1]).

Auch Chlor verwandelt das Pseudocumenol, wie gleichfalls Hr. Marwedel fand, in Dipseudocumenol. Am besten bedient man sich der von Michael[2]) empfohlenen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, löst das Phenol in dem gleichen Mittel und lässt ein Molekül Chlor langsam zutropfen. Die Einwirkung des Chlors ist sehr heftig. Nach dem Eindunsten der Lösung hinterbleibt ein aromatisch riechendes Oel, das mit glänzenden Krystallen von Dipseudocumenol durchsetzt ist.

In der gleichen Arbeit habe ich ein merkwürdiges Nitroderivat des Pseudocumenols beschrieben (a. a. O. 17, 2979). Der Körper bildet sich in sehr guter Ausbeute bei der Einwirkung rother rauchender, oder, wie neuerdings festgestellt worden ist, reiner concentrirter Salpetersäure auf Pseudocumenol. Er besitzt die empirische Zusammensetzung eines Dinitropseudocumenols, $C_9H_{10}N_2O_5$, ist jedoch in Alkalien unlöslich und spaltet leicht eine Nitrogruppe ab, wobei sich in der Regel neben viel harzigen Producten eine Mononitropseudocumenol bildet. Durch alkoholisches Ammoniak wird er in einen isomeren, alkalilöslichen Körper umgewandelt, der das echte Dinitropseudocumenol

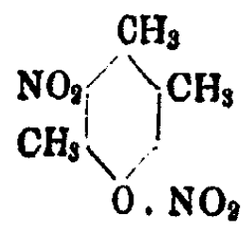


darstellt. Das Nitroproduct wurde damals als ein Ester der Salpetersäure von der Formel

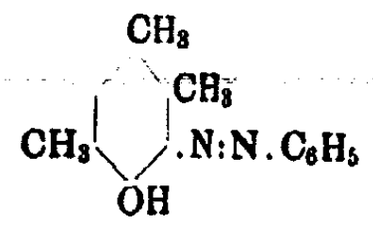
---

[1] Infolge eines Fehlers des Thermometers, der erst später entdeckt wurde, sind die meisten Schmelzpunkte in den beiden citirten Mittheilungen um 3° zu hoch angegeben.

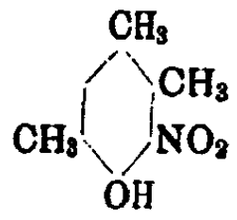
[2]) Journ. prakt. Chem. 46, 225.



das Spaltungsproduct als *m*-Nitropseudocumenol aufgefasst. Für die Nitrogruppe wurde die Metastellung angenommen, weil die Nitroverbindung sich zu einem Amidopseudocumenol reduciren liess, aus welchem Liebermann und v. Kostanecki[1]) bei der Acetylirung keine Anhydroverbindung, sondern ein Diacetylderivat erhalten hatten. Da jedoch diese Base bei der Spaltung des Benzolazopseudocumenols entsteht, und diesem nach unseren jetzigen Kenntnissen nur die Constitution

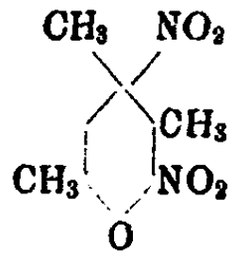


zukommen kann, ist das fragliche Amidopseudocumenol *nicht* die Meta-, sondern die Orthoverbindung. Ein specieller Beweis hierfür ist überdies durch die Arbeiten von Jacobson und Schenke[2]) erbracht worden. Dementsprechend ist nunmehr auch der Nitrokörper als *o*-Nitropseudocumenol,



zu bezeichnen.

Mehr Interesse bietet die Feststellung des Ortes der zweiten Nitrogruppe. Die Annahme liegt nahe, dass diese in ähnlicher Weise gebunden ist wie das dritte Bromatom im Dibrompseudocumenolbromid, der Körper also eine Ketoverbindung ist, der vielleicht die Formel



oder eine ähnliche zu ertheilen ist.

Eine erneute Untersuchung des Körpers, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Marwedel ausgeführt habe, hat indessen keine Aufschlüsse über die Natur des Körpers gebracht, da er wegen seiner grossen

[1]) Diese Berichte **17**, 886. [2]) Diese Berichte **22**, 3238.

Zersetzlichkeit auch bei milden chemischen Eingriffen sofort salpetrige Säure abspaltet und neben schmierigen Massen *o*-Nitropseudocumenol liefert.

Bei dieser Gelegenheit wurde gefunden, dass gelbes Schwefelammonium das Dinitroderivat besonders glatt in *o*-Nitropseudocumenol umwandelt. Verreibt man das Nitrat mit etwa der 10fachen Menge Schwefelammonium, so findet lebhafte Erwärmung statt, und die weisse Farbe des Nitrats geht in Roth über. Auf Zusatz von Wasser löst sich alles auf. Aus der Lösung fällen Säuren einen gelben Niederschlag, der aus Schwefel und *o*-Nitropseudocumenol besteht, das man durch Destillation mit Wasserdampf leicht rein erhält. Es ist dies die beste Methode, diese Nitroverbindung zu gewinnen, da sie sich durch directe Nitrirung des Pseudocumenols nicht darstellen lässt.

Bemerkt sei noch, dass der Schmelzpunkt des Dinitroproductes nicht bei 84°, sondern bei 81.°5 liegt. Der früher angegebene Schmelzpunkt des *o*-Nitropseudocumenols, 48°, ist richtig.

Um zu prüfen, ob auch ein vollkommen substituirtes Pseudocumenolderivat ein analoges abnormes Nitroproduct zu bilden vermöge, wurde das Dibrompseudocumenol der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen. Die betreffenden Versuche sind von den HHrn. Marwedel und Senter ausgeführt worden.

Trägt man die Bromverbindnng langsam in eiskalte rauchende oder concentrirte reine Salpetersäure ein, und giesst die Lösung nach längerem Stehen — etwa 1 Stunde — in viel Wasser, so scheidet sich ein schwach gelbliches krystallinisches Pulver aus, das mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Der Körper ist in diesem Zustand bereits völlig rein und schmilzt bei 102 — 103° unter Zersetzung.

Die Verbindung ist stickstoffhaltig und etwas beständiger als das aus Pseudocumenol gewonnene Nitrat, denn sie wird von Schwefelammonium in der Kälte nur wenig angegriffen. Beim Erwärmen mit wässrigen Agentien spaltet sie salpetrige Säure ab. In Alkalien ist sie unlöslich.

In Benzol, Xylol, Chloroform und Aceton ist der Körper sehr leicht löslich, in Aether und Eisessig leicht, schwer in kaltem Alkohol und sehr schwer in Ligroïn. Aus einer Lösung in Aether - Ligroïn krystallisirt die Substanz in prachtvollen Tafeln und durchsichtigen Blättchen von rhombischer Form, die gleichfalls bei 102 — 103° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_9Br_2NO_3$.

Procente: Br 47.20, N 4.13.

Gef. » » 46.92, » 4.26, 3.94.

Der Körper ist den Analysen zufolge aus dem Dibrompseudocumenol durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe entstanden.

Zu dem gleichen Körper konnte man möglicher Weise gelangen, wenn sich im Dibrompseudocumenolbromid das eine Bromatom gegen die Nitrogruppe austauschen liess. Silbernitrit wirkt, wie Hr. Senter fand, im gewünschten Sinne ein, das Reactionsproduct ist jedoch nicht identisch, sondern isomer mit dem eben beschriebenen Nitroderivat.

Zur Darstellung des Körpers werden Portionen von 1 g Dibrompseudocumenolbromid in Benzol gelöst, mit 0.5 g fein gepulvertem Silbernitrit versetzt und unter häufigem Umschütteln mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Silbernitrit wird hierbei allmählich in Bromsilber verwandelt, und die Lösung nimmt eine rothe Farbe an. Grössere Mengen auf ein Mal zu verarbeiten, empfiehlt sich nicht, da die Ausbeute dann erheblich abnimmt.

Nach vollendeter Umsetzung filtrirt man und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. Hierbei scheiden sich grosse gelbe, diamantglänzende Tafeln und kurze, dicke Prismen aus, die durch rasches Waschen mit Benzol möglichst von anhaftendem Harz befreit werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn erhält man den Körper rein in Form von dünnen, gelblichen, glasglänzenden Täfelchen, die constant bei 135° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Xylol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem, mässig löslich in heissem Ligroïn.

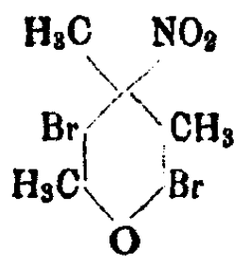
Analyse: Ber. für $C_9H_9Br_2NO_3$.

Procente:	Br 47.20,	C 4.13.
Gef.	» » 46.76,	» 4.37.

Die beiden isomeren Nitrokörper werden durch Natronlauge bei höherer Temperatur rasch zersetzt. Erhitzt man die bei 135° schmelzende Verbindung etwa 1 Stunde im Wasserbade mit verdünnter Natronlauge, so löst sich fast Alles auf. Kohlensäure fällte aus dem braun gefärbten Filtrat eine Substanz, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzol bei 230° schmolz und sich als identisch erwies mit dem bekannten Stilbenkörper. Ausserdem liess sich in der alkalischen Flüssigkeit salpetrige Säure nachweisen.

Der isomere Körper verschmiert bei der analogen Behandlung stark; bis jetzt ist es nur gelungen, aus der tief dunklen alkalischen Lösung geringe Mengen einer Substanz zu isoliren, die bei etwa 100° schmolz, aber offenbar noch unrein war. Salpetrige Säure war gleichfalls gebildet worden.

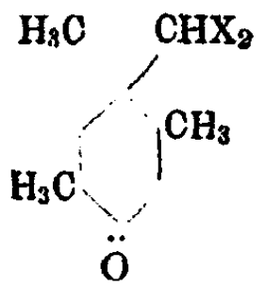
Dem Product vom Schmp. 135° kann nach seiner Bildungsweise die Formel



gegeben werden. Sein Zerfall in salpetrige Säure und das Stilbenderivat entspricht ganz der analogen, unter Bromwasserstoffabspaltung erfolgenden Umwandlung des Dibrompseudocumenolbromids.

Welche Constitution die isomere Verbindung besitzt, muss noch dahingestellt bleiben.

Andere merkwürdige Producte treten auf, wenn man das Pseudocumenol nach der Reimer'schen Methode behandelt (a. a. O. 17, 2977 und 18, 2655). Es entstehen als Hauptproducte Körper von den empirischen Formeln $C_{10}H_{12}Cl_2O$ und $C_{10}H_{12}Br_2O$. Sie unterscheiden sich also von dem als Nebenproduct auftretenden Trimethyl-o-oxybenzaldehyd, $C_{10}H_{12}O_2$, dadurch, dass ein Sauerstoffatom durch zwei Halogenatome ersetzt ist, doch sind sie im Gegensatz zum Oxyaldehyd in Alkali unlöslich. Wegen der geringen Reactionsfähigkeit dieser Körper war es mir nicht möglich gewesen, ihre Constitution aufzuklären, doch konnten Formeln wie $C_6H(CH_3)_3CHX_2 . OH$, $C_6H_2(CH_3)_3O . CHX_2$ u. s. w. ausgeschlossen werden. Um zu prüfen, ob vielleicht die Formel



oder eine ähnliche dem chemischen Verhalten der Körper Rechnung trage, habe ich mit Hrn. Senter einige neue Versuche mit dem chlorirten bei 96°.5, nicht 98°, schmelzenden Product angestellt.

Es wurde festgestellt, dass Anilin, Phenylhydrazin und Phenylcyanat auf die Substanz nicht einwirken. Gegen Salpetersäure erwies sich die Verbindung ausserordentlich beständig, denn sie konnte längere Zeit mit einem Gemisch rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Mannigfache Reductionsversuche lieferten ein aromatisch riechendes Oel, das bei dem Versuch, es durch Wasserdampfdestillation oder auf anderem Wege zu reinigen, rasch verharzte. Oxydationsversuche ergaben als einziges fassbares Product Essigsäure.

Bei der Behandlung mit Brom in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade wurde je nach der Dauer der Einwirkung entweder ein bei 147°, oder ein bei 203 — 204° schmelzender Körper erhalten.

Soweit man nach einer Halogenbestimmung urtheilen darf, entspricht die erstere Verbindung der Formel $C_{10}H_{10}Cl_2Br_2O$, die letztere der Formel $C_{10}H_9Cl_2Br_3O$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}Cl_2Br_2O$.
Procente: Cl 18.83, Br 42.44.
Gef. » » 19.43, » 41.59.
Ber. für $C_{10}H_9Cl_2Br_3O$.
Procente: Cl 15.57, Br 52.63.
Gef. » » 14.80, » 53.11.

Bei diesen Analysen wurde zunächst das gesammte Halogen nach der Carius'schen Methode als Silberverbindung gewogen, und darauf das Gemisch im trocknen Chlorstrom bis zu constantem Gewicht erhitzt.

Der niedriger schmelzende Körper krystallisirt aus Eisessig in langen Nadeln, die in Aether und Benzol leicht löslich sind, schwer in Alkohol und Ligroïn, *mässig in kaltem Eisessig*, unlöslich in Wasser.

Die höher schmelzende Verbindung bildet kleine, dünne, glänzende Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig) und ähnelt in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Dibromderivat.

Die schwierige Beschaffung grösserer Mengen des Ausgangsmaterials hat eine weitere Untersuchung dieser Producte verhindert, die Frage nach der Constitution der bei der Reimer'schen Reaction entstehenden Verbindungen bleibt daher noch offen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

201. K. Auwers und L. Hof: Ueber Dibrompseudocumenolbromid, -chlorid- und -jodid.

(Eingegangen am 11. April).

Ammoniak und Dibrompseudocumenolbromid.

1. Trisubstitutionsproduct, $[C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2]_3N$.

Schüttelt man eine Lösung von Dibrompseudocumenolbromid in Benzol mit concentrirtem wässrigen Ammoniak gut durch, so scheidet sich unter lebhafter Erwärmung eine weisse Masse aus. Man filtrirt, wäscht mit Benzol, verjagt das anhaftende Benzol auf dem Wasserbade und wäscht schliesslich mit warmem Wasser, bis alles Bromammonium ausgezogen ist. Der Rückstand, dessen Gewicht gegen 70 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt, stellt das nahezu reine tertiäre Amin dar und schmilzt in der Regel bei 211—212°. Zur völligen Reinigung krystallisirt man den Körper am besten aus siedendem Xylol um. Man erhält ihn so in Form von kurzen, rosettförmig ver-

wachsenen Nadeln, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 218—219° und 223—224° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{27}Br_6NO_3$.

Procente: Br 53.75, N 1.57.

Gef. » » 53.48, » 1.84.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Chloroform und fast unlöslich in Ligroïn. Von siedendem Xylol wird sie reichlich aufgenommen. Auch in Eisessig löst sich der Körper, wird jedoch hierbei leicht in das Stilbenderivat $(C_9H_8O)_2$ vom Schmp. 232° verwandelt. Genauer ist diese Reaction bei dem monosubstituirten Ammoniakderivat studirt. (Vergl. unten).

Auf dem Wasserbade zersetzt sich das Trisubstitutionsproduct nicht; ebenso wird es aus seiner alkalischen Lösung durch Kohlensäure unverändert ausgeschieden. Mineralsäuren fällen aus dieser Lösung die betreffenden Salze der Base. Analysirt wurde das Bromhydrat, welches bei 236° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{28}Br_7NO_3$.

Procente: Br 57.49, N 1.44.

Gef. » » 57.88, » 1.57.

Jodmethyl wirkt bei 100° im Rohr nicht auf die Base ein. Um die Ergebnisse der Analysen, welche den Körper als tertiäres Ammoniakderivat erscheinen liessen, durch eine Molekulargewichtsbestimmung zu bestätigen, wurde der Aethyläther der Verbindung durch zweistündiges Erhitzen derselben mit Jodäthyl und Natriumalkoholat im Rohr auf 100° dargestellt. Der reine Aether krystallisirt aus Eisessig in derben, glänzenden Prismen, die bei 196—197° schmelzen. In Natronlauge ist der Körper unlöslich, leicht löslich in Benzol, Aether und Naphtalin.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, nach der kryoskopischen Methode in Naphtalin ausgeführt, ergab statt des für die Formel des Trisubstitutionsproductes $C_{33}H_{39}Br_6NO_3$ berechneten Werthes 977 die Zahl 918. In Anbetracht des hohen Molekulargewichts ist die Annäherung genügend.

2. Monosubstitutionsproduct, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 . NH_2$.

Leitet man in eine benzolische Lösung des Dibrompseudocumenolbromids trocknes Ammoniakgas kurze Zeit ein, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, der aus dem eben beschriebenen Körper besteht. Setzt man dagegen das Einleiten von Ammoniak Stunden lang fort, so ist die feste Ausscheidung nur gering, aus dem Filtrat dagegen krystallisirt beim Eindunsten eine neue Verbindung aus, die in rohem Zustand bei etwa 100° schmilzt. Fügt man zu einer Lösung der Substanz in Chloroform Ligroïn, so gewinnt man

weisse, prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem *Umkrystallisiren constant bei 106° liegt.*

Dieser Körper erwies sich bei der Analyse als ein Monosubstitutionsproduct des Ammoniaks, welches aus dem Ausgangsmaterial durch Ersatz eines Bromatoms durch die Amidogruppe entstanden war.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}Br_2NO$.

Procente: Br 51.78, N 4.53.

Gef. » » 51.86, » 4.43.

In Aether, Chloroform und Benzol ist die Substanz leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, schwer in kaltem Ligroïn. In Alkalien löst sich der Körper leicht und wird durch Kohlensäure und Essigsäure unverändert, durch Mineralsäuren in Form seiner Salze ausgefällt. Das Bromhydrat krystallisirt aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig in schönen Nadeln, die nicht ganz scharf bei 159° bis 161° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}Br_3NO$.

Procente: Br 61.54, N 3.59.

Gef. » » 61.48, » 3.43. 3.86.

Eisessig zersetzt die Base. Versucht man sie aus Eisessig umzukrystallisiren, so scheiden sich aus der Lösung sternförmig gruppirte Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei 232° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt sowie die Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse des Körpers lassen ihn als das Tetramethyltetrabromdioxystilben $[C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH]_2$ erkennen. Die Identität wurde überdies durch eine Brombestimmung festgestellt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}Br_4O_2$.

Procente: Br 54.79.

Gef. » » 54.79.

Versetzt man die essigsaure Lösung des bei 106° schmelzenden Amins mit Wasser, so erhält man eine Ausscheidung weisser Krystalle, die in Alkali unlöslich sind und anfangs bei 108—110° schmelzen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn steigt der Schmelzpunkt auf 115°; dabei krystallisirt die Substanz anfangs in büschelförmig verwachsenen feinen Nadeln, später in derben Prismen. Alles dies, sowie die Löslichkeit des Körpers zeigt an, dass er das Acetat, $C_9H_9Br_2O \cdot C_2H_3O_2$ ist, welches aus dem Dibrompseudocumenolbromid und Natriumacetat entsteht. Eine Brombestimmung bestätigte dies:

Analyse: Berechnet für $C_{11}H_{11}Br_2O_3$.

Procente: Br 45.45.

Gef. » » 45.27.

Während die Base somit gegen Essigsäure sehr unbeständig ist, kann man sie andauernd auf dem Wasserbade erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Methylaminderivat, $[C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2]_2NCH_3$.

Wird zu einer benzolischen Lösung des Tribromderivats eine 33 proc. wässrige Lösung von Methylamin in beliebigem Ueberschuss gefügt, so scheidet sich bei genügender Concentration der Lösung ein bald harziger, bald krystallinischer Niederschlag aus. Zur Reinigung löst man am besten das Reactionsproduct in verdünnter Natronlauge, fällt durch Kohlensäure und trocknet die weisse Masse kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die Ausbeute beträgt über 80 pCt. der Theorie. Völlig rein erhält man die Base aus Chloroform in Gestalt derber, büschelförmig verwachsener Nadeln, die sehr langsam erwärmt bei 168—169°, rasch erhitzt gegen 173° schmelzen.

Die vollständige Analyse des Körpers zeigte, dass zwei Moleküle des Bromids mit einem Molekül Methylamin in Wechselwirkung getreten waren:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{21}Br_4NO_2$.

Procente: C 37.07, H 3 41, Br 52.03, N 2.28.

Gef. » » 37.40, » 3.84, » 52.48, » 2.53, 2.36.

Die Base ist leicht löslich in Aether und Chloroform, etwas weniger in Benzol und Eisessig, mässig in heissem Alkohol, schwer in siedendem Ligroïn. Tagelanges Erwärmen auf dem Wasserbade verändert die Substanz nicht, kocht man sie aber längere Zeit mit Natronlauge, so zersetzt sie sich, und man kann aus der Lösung das Stilbenderivat vom Schmp. 232° isoliren.

Versuche, durch einen grossen Ueberschuss von Methylamin die Verbindung $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 . NHCH_3$ darzustellen, blieben erfolglos.

Die Zusammensetzung der Base wurde weiter durch die Analyse ihres Bromhydrats und ihres Carbanilsäureesters bestätigt.

Ersteres fällt auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu einer alkalischen Lösung des Körpers als weisse Masse aus, kann aus Chloroform umkrystallisirt werden und schmilzt bei 195°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}Br_5NO_2$.

Procente: Br 57.47.

Gef. » » 57.20.

Den Carbanilsäureester erhält man, wenn man die Substanz in benzolischer Lösung 4 Stunden mit 2 Mol. Phenylcyanat im Rohr auf 100° erhitzt. Man wäscht das weisse, flockige Reactionsproduct zunächst mit Natronlauge, um etwa unverändertes Ausgangsproduct zu entfernen, und krystallisirt dann den Körper aus einer Mischung von Chloroform und Ligroïn um.

Die Verbindung bildet weisse Prismen vom Schmp. 202°, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte einen Werth, der auf die Formel $[C_6(CH_3)_2Br_2O . CONHC_6H_5 . CH_2]_2NCH_3$ stimmt.

Analyse: Ber. für $C_{33}H_{31}Br_4N_3O_4$.

Procente: N 4.92.

Gef. » » 5.01.

Aethylaminderivat, $[C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2]_2NC_2H_5$.

Aethylamin wandelt in analoger Weise das Dibrompseudocumenolbromid in eine Base um, die in Zusammmensetzung und Eigenschaften ganz dem Methylderivat entspricht. Aus Chloroform und Ligroïn krystallisirt sie in verwachsenen, anscheinend rhombischen Prismen, die bei 165°.5 schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{23}Br_4NO_2$.

Procente: Br 50.87, N 2.23.

Gef. » » 51.26, » 2.59.

Das Bromhydrat der Base schmolz, obwohl es aus Eisessig unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure in hübschen Nadeln krystallisirte, sehr unscharf, denn es begann schon bei etwa 130° zu sintern, zersetzte sich aber erst gegen 218° gänzlich.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}Br_5NO_2$.

Procente: Br 56.34.

Gef. » » 56.23.

Diäthylaminderivat, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 . N(C_2H_5)_2$.

Beim Vermischen benzolischer Lösungen von Tribromderivat und Diäthylamin scheidet sich nach wenigen Secunden ein dichter Niederschlag aus, der hauptsächlich aus bromwasserstoffsaurem Diäthylamin besteht. Das Filtrat hinterlässt nach dem Eindunsten einen Rückstand, den man in kalter verdünnter Natronlauge aufnimmt und mit Kohlensäure fällt. Die ausgeschiedene, gut mit Wasser ausgewaschene und im Vacuum getrocknete weisse Masse schmilzt bei 87° und ist analysenrein. Umkrystallisiren aus Chloroform ändert den Schmelzpunkt nicht.

Das Diäthylaminderivat ist sehr zersetzlich. Kurzes Kochen mit Natronlauge oder Erhitzen auf dem Wasserbade genügt, um es in Diäthylamin und das bei 232° schmelzende Stilbenderivat zu spalten. Schmilzt man die Substanz in der Capillare, so wird die Masse wenige Grade über dem ersten Schmelzpunkt wieder fest und schmilzt dann erst über 200°.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit musste die Stickstoffbestimmung im offenen Rohr vorgenommen und die Kohlensäure im Kipp'schen Apparat entwickelt werden, da die heisse Kohlensäure aus geglühtem Magnesit die Substanz bereits vor Beginn der Verbrennung zersetzte.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}Br_2NO$.

Procente: Br 43.84, N 3.84.

Gef. » » 43.54, » 4.18.

Das Bromhydrat der Base wird aus ihrer alkalischen Lösung durch Bromwasserstoffsäure gefällt und kann aus Chloroform in hübschen Nadeln gewonnen werden, die bei 182° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}Br_3NO$.

Procente: Br 53.81.

Gef. » » 53.31.

Einwirkung tertiärer aliphatischer Basen auf Dibrompseudocumenolbromid.

Trimethylamin in 33procentiger wässriger Lösung wirkt auf eine benzolische Lösung des Tribromderivates nicht ein, auch wenn man die Flüssigkeiten unter häufigem Umschütteln stundenlang unter Rückfluss auf etwa 70° erwärmt.

Vermischt man dagegen benzolische Lösungen von Triäthylamin und Dibrompseudocumenolbromid, so scheidet sich unter Erwärmung ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der durch Waschen mit Benzol und Wasser gereinigt werden kann. Die Substanz schmilzt unscharf bei etwa 230°, entwickelt gegen 250° Gas und ist stickstofffrei. Von dem Stilbenderivat, das ungefähr denselben Schmelzpunkt besitzt, unterscheidet sie sich durch ihre Unlöslichkeit in kalter verdünnter Natronlauge. Auch ist der Körper in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weit schwerer löslich; nur von siedendem Anilin, Naphtalin und Nitrobenzol wird er reichlich aufgenommen. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel scheidet er sich in dunkelbraunen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $C_9H_8Br_2O$.

Procente: Br 54.79.

Gef. » » 54.28.

Nach dem Ergebniss der Brombestimmung ist die Verbindung aus dem Tribromderivat durch Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff entstanden:

$$C_9H_9Br_3O - HBr = C_9H_8Br_2O.$$

Bestätigt wurde dies durch eine quantitative Bestimmung der abgespalteten Bromwasserstoffsäure.

1.0474 g Dibrompseudocumenolbromid wurden durch Triäthylamin zersetzt, der entstandene Niederschlag mit Wasser ausgelaugt und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die vorhandene Bromwasserstoffsäure als Bromsilber gefällt. Es wurden 0.5027 g Bromsilber erhalten, entsprechend 20.67 pCt. Bromwasserstoffsäure, während bei quantitativer Zersetzung des Tribromderivates nach obiger Gleichung 21.72 pCt. hätten gefunden werden müssen.

Der Process der Bromwasserstoffabspaltung verläuft somit sehr glatt. Die Verbindung entspricht voraussichtlich der verdoppelten

Formel $C_{18}H_{16}Br_4O_2$ und kann als ein Isomeres des Stilbenderivates (232°) betrachtet werden.

Einwirkung von Alkalien auf Dibrompseudocumenolbromid.

In ähnlicher Weise wie Triäthylamin wirkt Soda auf das Tribromderivat ein. Verreibt man dieses innig mit 10procentiger Soda und lässt das Gemisch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet allmählich Abspaltung von Bromwasserstoffsäure statt. In Lösung gehen nur Spuren; fast Alles bleibt als gelblichweisse Masse zurück, die man nach dem Trocknen durch Auskochen mit Benzol in zwei Bestandtheile scheiden kann. Ungelöst bleibt eine Substanz, die unscharf zwischen 210° und 230° schmilzt, unlöslich in Alkali ist und in jeder Beziehung dem mit Hülfe von Triäthylamin gewonnenen Product ähnelt. Da auch der Bromgehalt beider Verbindungen gleich ist, darf man sie wohl als identisch betrachten.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}Br_4O_2$.

Procente: Br 54.79.

Gef. » » 55.54.

Aus den benzolischen Auszügen krystallisiren beim Eindunsten dicke, kurze Prismen, die nach vielfachem Umkrystallisiren constant bei 232° schmelzen und das bekannte Stilbenderivat darstellen.

Bei der Einwirkung von Soda bilden sich also neben einander die beiden isomeren Verbindungen, die durch Entziehung von Bromwasserstoff aus dem Tribromderivat entstehen können. Möglicher Weise treten daneben noch weitere Producte auf, da der Schmelzpunkt des Stilbenderivates anfangs unter 200° lag, doch ist bis jetzt aus dem Reactionsgemisch kein weiterer Körper isolirt worden.

In welcher Weise kalte Natronlauge das Tribromderivat verändert, ist bis jetzt nur flüchtig untersucht worden, doch scheint sie andere Producte zu erzeugen als Soda.

Wieder anders verläuft die Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Dibrompseudocumenolbromid, die von Hrn. Senter studirt worden ist. Der Bromkörper wird mit überschüssigem Silberoxyd und etwas Wasser innig verrieben und etwa eine Woche unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Sobald die Bildung von Bromsilber nicht mehr zunimmt, filtrirt man, trocknet, wäscht den Rückstand mit kaltem Benzol, um Spuren unveränderten Bromkörpers zu entfernen und zieht ihn schliesslich mit kochendem Benzol aus. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung eine dicke, weisse, gelatinöse Masse aus, die nach dem Trocknen ein weisses, amorphes Pulver bildet. Der Schmelzpunkt lag anfangs bei etwa 230°; durch wiederholtes Auflösen in heissem Benzol und Wiederausscheiden stieg er auf 240—245° und wurde durch weiteres Umlösen nicht mehr verändert. Dabei blieb der Körper amorph; ebenso wenig gelang es,

ihn aus irgend einem anderen Lösungsmittel in krystallisirter Form zu gewinnen.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton, weniger leicht in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Xylol, fast unlöslich in Ligroïn. In verdünntem Alkali löst er sich spielend; durch Säuren scheint er unter theilweiser Zersetzung wieder ausgefällt zu werden.

Die Ausbeute an diesem Product ist gut.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}Br_2O_2$.

Procente: C 34.84, H 3.23, Br 51.61.

Gef. » » 34.77, » 3.15, » 52.12.

Den Analysen zufolge wäre der Körper aus dem Tribromderivat durch Ersatz eines Bromatoms gegen Hydroxyl entstanden, doch machen seine Eigenschaften eine complicirtere Zusammensetzung wahrscheinlich. Die Verbindung soll daher noch näher untersucht werden.

Tetramethyltetrabromdioxystilbenbromid, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CHBr.CHBrC_6(CH_3)_2Br_2(OH)$.

Das bei 232° schmelzende Stilbenderivat addirt ein Molekül Brom, wenn man die fein gepulverte Substanz auf einem Uhrglase mehrfach mit Brom übergiesst und den Ueberschuss auf dem Wasserbade verjagt. Eine Entwicklung von Bromwasserstoffsäure wurde nicht beobachtet.

Der Rückstand ist zum grössten Theil in kaltem Alkali löslich und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig und Ligroïn wurde der Schmelzpunkt bei 179° constant.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}Br_6O_2$.

Procente: Br 64.52.

Gef. » » 64.07.

Sobald weiteres Material beschafft ist, sollen dieses und andere Umwandlungsproducte des Stilbenderivates näher untersucht werden.

Dibrompseudocumenoljodid, $C_6(CH_3)_3Br_2JO$.

Das dem Dibrompseudocumenolbromid entsprechende Jodid wurde zuerst erhalten, als eine Lösung des Piperidinderivates $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2.NC_5H_{10}$ in Eisessig, die einige Zeit erhitzt worden war, mit Jodwasserstoffsäure versetzt wurde. Fügte man dagegen zu einer kalten Lösung des Piperidinderivates in Eisessig Jodwasserstoffsäure, so schied sich das jodwasserstoffsaure Salz des Piperidinkörpers aus. Es konnte leicht festgestellt werden, dass sich die Piperidinverbindung in Eisessig zunächst in Form ihres essigsauren Salzes auflöst, welches sich aus concentrirten Lösungen in centrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 191° ausscheidet. Da dieses Salz in

Wasser löslich ist, so erfolgt auf Zusatz von Wasser zur essigsauren Lösung des Piperidinderivates keine Ausscheidung fester Substanz, höchstens eine schwache Trübung. Erhitzt man aber die essigsaure Lösung, so fällt Wasser schon nach kurzer Zeit einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag aus, dessen Menge bei weiterem Erhitzen rasch zunimmt. Dieses Product ist das Acetat $C_6(CH_3)_3Br_2O.C_2H_3O_2$ vom Schmp. 113°. Erst wenn seine Anwesenheit in der Lösung nachzuweisen ist, bildet sich auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure das Dibrompseudocumenoljodid. Es geht daraus hervor, dass das Jodid nicht direct aus dem Piperidinderivat, sondern aus dem Acetat entsteht.

In nahezu quantitativer Ausbeute und vorzüglicher Reinheit gewinnt man das Jodid, wenn man in eine mässig concentrirte Lösung des Acetats in heissem Eisessig Jodwasserstoffgas einleitet. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Jodid in schönen, weissen Nadeln aus, die bei 134—136° schmelzen. Beispielsweise lieferte 1 g Acetat 1.12 g Jodid = 94 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_9H_9Br_2JO$.

Procente: C 25.74, H 2.15, J 30.15.

Gef. » » 26.06, » 2.57, » 30.39.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes wurde das Jodid mit Methylalkohol einige Augenblicke gekocht. Es entstand dabei das bei 91° schmelzende Methoxydibrompseudocumenol, welches auf analoge Weise aus dem Tribromderivat gewonnen wird:

$$C_9H_9Br_2JO + CH_3.OH = C_9H_8Br_2(OH)OCH_3 + HJ.$$

Der Körper wurde aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, abfiltrirt, quantitativ mit Wasser ausgewaschen, und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Jodwasserstoffsäure als Jodsilber bestimmt. Gleichzeitig wird durch diese Reaction erwiesen, dass das Jodid dem Bromid analog constituirt ist.

Die Eigenschaften des Jodids sind denen des Bromids sehr ähnlich. In Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform löst es sich leicht auf, schwer in kaltem Eisessig und Ligroïn, doch leicht in der Hitze. In Alkali ist der Körper unlöslich. Erwärmt man die weissen Nadeln des Jodids anhaltend auf dem Wasserbade, so färben sie sich etwas grau, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden.

Dibrompseudocumenolchlorid, $C_6(CH_3)_3Br_2ClO$.

Mit der gleichen Leichtigkeit bildet sich das entsprechende Chlorid, wenn man eine essigsaure Lösung des Acetats mit concentrirter wässriger oder gasförmiger Salzsäure behandelt. Aus Eisessig oder Ligroïn krystallisirt der Körper in derben, centrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 109—110°. Er ist in diesen beiden Mitteln etwas löslicher als das Bromid und Jodid, im Uebrigen gleicht er

ihnen völlig. Die Ausbeuten sind gleichfalls vorzüglich; z. B. wurden aus 2 g Acetat 1.77 g Chlorid = 95 pCt. der Theorie erhalten.

Ammoniak verwandelt das Chlorid in das bei 218—219° schmelzende trisubstituirte Ammoniakderivat; Methylalkohol liefert den Methoxykörper vom Schmp. 91°. Letztere Reaction wurde zur quantitativen Bestimmung des Chlorgehalts benutzt.

Analyse: Ber. für $C_9H_9Br_2ClO$.

Procente: C 32.88, H 2.74, Cl 10.82.

Gef. » » 33.18, » 3.18, » 10.62.

Bromwasserstoffsäure wandelt in analoger Weise das Acetat in das Tribromderivat um.

Die Untersuchungen über die Einwirkung anderer Mineralsäuren, wie Flusssäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, auf das Acetat sind noch nicht abgeschlossen.

Nebenproducte bei der Darstellung des Dibrompseudocumenolbromids.

In den Laugen, die bei der Reinigung des Dibrompseudocumenolbromids abfallen, finden sich neben diesem Körper selbst und neben dem Stilbenderivat vom Schmp. 232° eine Reihe anderer Körper, von denen wir bis jetzt zwei, allerdings nur in geringer Menge, isoliren konnten.

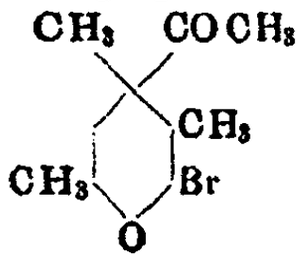
Das eine Product ist unlöslich in Alkalien und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol oder aus viel siedendem Ligroïn rein gewinnen. Der Körper krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 174° ohne Zersetzung schmelzen und in Chloroform und Benzol leicht löslich sind, schwer in Aether, Alkohol und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}Br_2O$.

Procente: C 51.36, H 5.06, Br 31.13.

Gef. » » 51.68, » 5.45, » 31.30.

Nach den Ergebnissen der Analyse leitet sich der Körper vom Pseudocumenol durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch ein Atom Brom und eine Acetylgruppe ab. Da die Verbindung in Alkali unlöslich ist, könnte man sie für den Essigsäureester eines Monobrompseudocumenols, $C_6H(CH_3)_3BrO.C_2H_3O$, halten. Da der Körper jedoch andauernd mit alkoholischer Natronlauge gekocht werden kann, ohne verändert zu werden, ist diese Annahme unwahrscheinlich. Versuche, eine Ketongruppe in der Substanz nachzuweisen, blieben erfolglos, denn Phenylhydrazin und Hydroxylamin greifen den Körper unter den verschiedensten Bedingungen nicht an. Ob Formeln wie



oder ähnliche die Constitution des Körpers ausdrücken, bleibt fraglich, da zu einer ausführlichen Untersuchung das Material — etwa 4 g — nicht ausreichte.

Das zweite Nebenproduct löst sich im Gegensatz zum ersten leicht in verdünnten Alkalien; die Lösung ist charakteristisch grünlich gefärbt. In allen gebräuchlichen Mitteln ist der Körper leicht löslich; am besten krystallisirt man ihn aus Eisessig um, aus dem er sich in weissen Nadeln abscheidet, die constant bei 181° ohne Zersetzung schmelzen.

Den Analysen zufolge ist der Körper isomer mit dem Dibrompseudocumenolbromid.

Analyse: Ber. für $C_9H_9Br_3O$.

Procente: C 28.95, H 2.41, Br 64.34.

Gef. » » 29.22, » 2.86, » 63.98.

Auch in diesem Falle verhinderte die geringe Ausbeute eine nähere Untersuchung der Verbindung. Nur konnte festgestellt werden, dass dem Körper weder durch kochendes Alkali noch durch siedendes Anilin Brom entzogen wird. Von der Aufstellung einer Constitutionsformel muss vorläufig Abstand genommen werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

202. K. Auwers und H. A. Senter: Ueber die Umsetzungsproducte des Dibrompseudocumenolbromids mit aromatischen Basen.

(Eingegangen am 11. April.)

β-Naphtylaminderivat, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 . NHC_{10}H_7$.

Um zu prüfen, ob complicirtere primäre aromatische Basen mit Dibrompseudocumenolbromid ebenso reagiren, wie Anilin, wurde die Einwirkung von β-Naphtylamin studirt.

Die Reaction verläuft nicht so glatt wie mit Anilin, und es empfiehlt sich, bei niedriger Temperatur zu arbeiten. Die günstigsten Ausbeuten an dem Naphtylaminderivate wurden bei folgendem Verfahren erhalten: Concentrirte benzolische Lösungen von 1 Mol. Dibrompseudocumenolbromid und etwas mehr als 2 Mol. β-Naphtylamin werden miteinander vermischt und durch Eiswasser gekühlt, bis das Benzol zu gefrieren beginnt; darauf filtrirt man den reichlich gebildeten weissen Niederschlag ab. Im Filtrat befindet sich der Ueberschuss des Naphtylamins und nur wenig von der neuen Base; die Hauptmenge derselben bleibt vermischt mit bromwasserstoffsaurem Naphtylamin und etwas Stilbenderivat (232°) im Rückstand. Man

entzieht diesem zunächst durch Schütteln mit Wasser das bromwasserstoffsaure Salz, trocknet das Ungelöste und kocht mit wenig siedendem Benzol aus. Dabei bleibt das Stilbenderivat ungelöst zurück und kann leicht identificirt werden. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten die neue Base in silberglänzenden Blättchen aus, die bei 181—182° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}Br_2NO$.

Procente: Br 36.78, N 3.22.

Gef » » 36.87, » 3.16.

Der Körper ist so gut wie unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heissem Benzol. Auch von Eisessig wird er in der Hitze leicht aufgenommen, doch tritt dabei Zersetzung ein, indem unter Abspaltung von Naphtylamin das Tetramethyltetrabromdioxystilben entsteht.

In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung selbst beim Kochen nur schwierig, bleibt aber dann in Lösung und wird durch Kohlensäure auch nach längerem Kochen unverändert wieder ausgefällt.

Methylanilinderivat, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 . N(CH_3)C_6H_5$.

Versucht man, das Einwirkungsproduct des secundären Methylanilins auf das Tribromderivat in der gewöhnlichen Weise durch Vermischen der benzolischen Lösungen beider Componenten herzustellen, so scheidet sich allmählich ein schweres, grünes Oel aus, das nicht in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Auf dem Umweg über das Chlorhydrat gelangt man jedoch zum Ziel.

Man verreibt in einer Schaale Dibrompseudocumenolbromid mit so viel Methylanilin, dass ein dicker Brei entsteht, und lässt darauf unter beständigem Umrühren langsam verdünnte Salzsäure hinzutropfen. Die Masse schwillt beträchtlich an und verwandelt sich schliesslich in ein schweres, weisses Pulver, das Chlorhydrat der Base. Sobald man einen Ueberschuss von Salzsäure zugegeben hat, filtrirt man ab und wäscht mit Salzsäure nach, da reines Wasser das Salz dissociirt. Dieses Salz wird darauf mehrfach sorgfältig mit verdünnter Sodalösung verrieben und das Product mit Soda und schliesslich Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Spur von Salzsäure mehr enthält. Das so erhaltene weisse Pulver trocknet man möglichst schnell auf porösem Thon, da bei Erwärmung oder längerem Liegen an der Luft Zersetzung eintritt, und hebt es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Die Ausbeute ist annähernd quantitativ, und die Substanz besitzt ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt 99°. Sie ist sehr leicht löslich in Benzol, Aether, Eisessig und Aceton, leicht in heissem Ligroïn und Alkohol. Man kann sie aus diesen Mitteln in Form kleiner weisser, concentrisch gruppirter Nädelchen gewinnen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}Br_3NO$.

Procente: Br 40.10, N 3.51.

Gef. » » 39.89, » 3.68.

Wie die Derivate anderer secundärer Basen, ist auch dieses Methylanilinderivat sehr zersetzlich. Erwärmt man den Körper kurze Zeit auf dem Wasserbade oder lässt ihn einige Stunden an der Luft liegen, so färbt er sich grünlich und wird schwer löslich in Benzol.

In kalter verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung auf und wird nicht nur durch Kohlensäure, sondern auch durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt, da ihre Salze durch überschüssiges Wasser zerlegt werden. Kocht man die alkalische Lösung, so beginnt sofort die Abspaltung von Methylanilin, das mit Aether extrahirt und durch seine Acetylverbindung identificirt wurde. Aus der Lösung, die sich dunkelroth gefärbt hat, fällt Kohlensäure ein schweres, gelbes Pulver, das durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht auf den constanten Schmelzpunkt 232° gebracht wird und sich als das Stilbenderivat erweist. Auch bei längerem Stehen einer alkalischen Lösung der Base tritt allmählich die gleiche Spaltung ein, doch erhält man meist schwer trennbare Gemische der unveränderten Base und des Zersetzungsproductes.

Das Bromhydrat der Base gewinnt man als weisses Pulver durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine benzolische Lösung der Base. Es ist wenig beständig, denn schon gegen 60° entwickelt es dicke Nebel von Bromwasserstoffsäure.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}Br_3NO$.

Procente: Br 50.00.

Gef. » » 49.46.

Condensationsproduct von Dibrompseudocumenolbromid mit Chinolin, $C_9H_9Br_3O.C_9H_7N$.

Wie mit anderen tertiären aromatischen Basen tritt das Tribromderivat auch mit Chinolin zu einem Condensationsproduct zusammen, das aus gleichen Molekülen beider Componenten gebildet ist. Es scheidet sich als schwerer, gelblicher Niederschlag aus, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Körper in benzolischer Lösung zusammenbringt. Nach dem Waschen mit Benzol ist die Verbindung rein; sie schmilzt bei 226°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}Br_3NO$.

Procente: Br 47.81.

Gef. » » 47.16.

Die Substanz ist unlöslich in Benzol, Xylol, Ligroïn, Aceton und Essigester, schwer löslich in heissem Alkohol. Aus heissem Eisessig, der mit Bromwasserstoffsäure versetzt ist, scheidet sie sich als kry-

stallinisches, weisses Pulver aus, das gleichfalls bei 226° schmilzt. Versetzt man die essigsaure Lösung jedoch statt mit Bromwasserstoffsäure mit Wasser, so tritt Zersetzung ein, und es fällt das Acetat, $C_9H_9Br_2O.C_2H_3O_2$, aus, das an seinem Schmelzpunkt 111—113°, seiner Krystallform und seiner Umwandlung in das Stilbenderivat (232°) erkannt wurde. Ob man das Wasser zur heissen oder zur kalten Lösung des Chinolinderivates fügt, macht keinen Unterschied.

Ein Product, welches dem unbeständigen gelben Körper entspräche, der aus dem Pyridinadditionsproduct unter dem Einfluss von Natronlauge entsteht[1]), beobachtet man beim Chinolinadditionsproduct nicht. Verreibt man es mit Wasser und fügt Natronlauge hinzu, so färbt sich die Masse erst braun, später röthlich, und der Geruch nach Chinolin tritt auf. Erwärmt man das Gemisch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade, so löst sich die Substanz bis auf einen geringen dunkel-rothbraunen Rückstand auf. Aus der Lösung kann in üblicher Weise das Stilbenderivat isolirt werden

Diäthylanilinderivat, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH:N(C_2H_5)_2C_6H_5$.

Fügt man zu einer benzolischen Lösung von Dibrompseudocumenolbromid Diäthylanilin in äquivalenter oder überschüssiger Menge, so tritt eine rasch vorübergehende rothbraune Färbung auf, worauf sofort die Ausscheidung weisser Krystalle beginnt, die bald einen dicken Brei bilden. Das Rohproduct braucht zur Reinigung nur mit Benzol gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet zu werden. Es schmilzt scharf, doch hängt der Schmelzpunkt sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens ab; 245—246° und 256—257° bezeichnen etwa die Grenzen. Aus reinem oder bromwasserstoffhaltigem Eisessig krystallisirt der Körper in langen, durchsichtigen, glasglänzenden Nadeln, die sich beim Schmelzen ebenso verhalten.

Kocht man das Tribromderivat 1/4 Stunde mit überschüssigem Diäthylanilin, so scheidet sich aus der dunkelrothen Lösung beim Erkalten der gleiche Körper ab.

In Wasser, Benzol, Xylol, Ligroïn, Aceton und Chloroform ist die Verbindung unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Eisessig.

Der Körper ist ein directes Additionsproduct seiner beiden Componenten und entspricht der Formel

$$C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 . \underset{Br}{N}(C_2H_5)_2C_6H_5.$$

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{24}Br_3NO$.

Procente: Br 45.98, N 2.68.

Gef. » » 45.72, » 2.84.

[1]) Diese Berichte 28, 2913.

In Natronlauge löst sich die Substanz sehr leicht auf, spaltet jedoch nicht wie die analoge, früher beschriebene Dimethylanilinverbindung sofort Bromwasserstoffsäure ab, sondern wird durch Kohlensäure unverändert gefällt. Selbst kochende, etwa 10proc. Natronlauge greift den Körper schwer an, denn nach halbstündigem Kochen lassen sich kaum Spuren von Bromwasserstoff in der Lösung nachweisen. Erst wenn man das Bromid stundenlang mit Alkali erhitzt, verliert es langsam ein Molekül Bromwasserstoffsäure, und aus der Lösung wird dann durch Kohlensäure die freie Base

$$C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH:N(C_2H_5)_2C_6H_5$$

gefällt. Zur Reinigung kocht man ihre alkoholische Lösung längere Zeit mit Thierkohle. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in Rosetten langer, feiner Nadeln aus, die bei 89—90° schmelzen.

In Wasser ist der Körper unlöslich, leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol, Ligroïn, Chloroform, Essigester und Xylol.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{23}Br_2NO$.

Procente: N 3.17.

Gef. » » 3.24.

Jodmethylat des Dimethylanilinderivates,

$$C_9H_8Br_2O\,.\,N(CH_3)_2C_6H_5\,.\,CH_3J.$$

Die Base, welche aus Dimethylanilin und Dibrompseudocumenolbromid unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure entsteht[1]), addirt mit grösster Leichtigkeit ein Molekül Jodmethyl. Erhitzt man gleiche Moleküle beider Substanzen in benzolischer Lösung 2 Stunden im Rohr auf 100°, so bildet sich ein dicker Brei gelblicher, silberglänzender Blättchen, die nach dem Waschen mit Benzol völlig rein sind. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 190—191°.

Der gleiche Körper entsteht, wenn man das Dimethylanilinderivat mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr erhitzt. Die Reaction verläuft in diesem Falle quantitativ, denn aus 0.3 g Base wurden 0.40 g Jodmethylat gewonnen, statt 0.402 g.

Schon in der Kälte findet die Reaction statt, doch erhält man dann nur geringere Ausbeuten, etwa 65 pCt. der Theorie.

Zur Darstellung grösserer Mengen ist es am bequemsten, die benzolische Lösung der Base mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler einige Stunden auf dem Wasserbade zu kochen. Man filtrirt von Zeit zu Zeit die entstandenen Niederschläge ab und erhitzt so lange, bis keine weitere Ausscheidung erfolgt. Die Ausbeute beträgt über 90 pCt. der Theorie.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2910.

Man kann den Körper aus einer Mischung von Chloroform und Ligroïn umkrystallisiren, doch ändert sich der Schmelzpunkt dabei nicht. Das mit Benzol ausgekochte Rohproduct ist bereits analysenrein.

Die Verbindung ist unlöslich in Benzol, Xylol, Ligroïn und Aether, sehr schwer löslich in Essigester, leicht in Chloroform, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Alkohol. In heissem Wasser löst sie sich unter geringer Zersetzung. Natronlauge wandelt sie in die unten beschriebene Base um.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}Br_3JNO$.

Procente: N 2.52.

Gef. » » 2.67.

Bromäthylat des Dimethylanilinderivates, $C_9H_8Br_2O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot C_2H_5Br$.

Bromäthyl lagert sich viel schwieriger als Jodmethyl an das Dimethylanilinderivat an. Eine Addition findet jedoch statt, wenn man die Base mit einem grossen Ueberschuss von Bromäthyl 5 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct stellt feine, hellbräunliche Nadeln dar, die bei 189—192° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Zur Reinigung wurde der Körper fein gepulvert und ½ Stunde mit Benzol ausgekocht, doch änderte sich der Schmelzpunkt hierbei nicht.

Die Verbindung ist unlöslich in Benzol und Ligroïn, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Eisessig, Chloroform und heissem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{24}Br_3NO$.

Procente: Br 45.98.

Gef. » » 45.47.

Natronlauge nimmt das Bromäthylat bei gelindem Erwärmen auf. Beim Erkalten scheiden sich feine weisse Krystalle aus, die bei 153—154° schmelzen, während sich im Filtrat Bromnatrium befindet. Das Bromäthylat wird also offenbar in ähnlicher Weise zersetzt wie das Jodmethylat (vgl. unten).

Base, $C_9H_8Br_2O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_3OH$.

Uebergiesst man das Jodmethylat des Dimethylanilinderivates mit verdünnter wässriger Natronlauge, so geht die gelbliche Farbe sofort in Weiss über. Kocht man einige Zeit, so entsteht eine wasserhelle Lösung, aus der sich beim Erkalten grosse, sehr dünne, silberglänzende Blätter ausscheiden. Aus 5 g Jodmethylat wurden 4 g der neuen Verbindung erhalten, d. h. 75 pCt. der Theorie. Der Körper lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Langsam erhitzt schmilzt er bei 203—204°, rasch bei 205—207°.

Die ersten Analysen des Körpers schienen darauf hinzuweisen, dass der Körper aus dem Jodmethylat durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure entstanden sei. Nicht im Einklang damit stand jedoch die Thatsache, dass die Verbindung stark basischen Charakter besitzt, denn sie bläut in alkoholischer oder wässriger Lösung rothes Lacmuspapier. Die Reaction bleibt bestehen, auch wenn man den Körper wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, kann also nicht von anhaftendem Alkali herrühren. Ferner ist die heisse wässrige Lösung der Substanz stark alkalisch, das Filtrat der nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aber nur schwach, ein weiterer Beweis dafür, dass die alkalische Reaction von der organischen Verbindung herrührt.

Da es hiernach wahrscheinlicher war, dass in dem Körper das Jodatom des Jodmethylats durch Hydroxyl ersetzt sei, also eine Ammoniumbase vorliege, wurde die Einwirkung von überschüssigem feuchtem Silberoxyd auf das Jodmethylat studirt. Beide Substanzen wurden mit Wasser verrieben und blieben unter häufigem Umschütteln einige Tage stehen. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reactionsproduct mit siedendem Wasser ausgezogen, die etwas röthlich gefärbte Lösung concentrirt, mit Thierkohle entfärbt und schliesslich zur Krystallisation hingestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen anfänglich bei ungefähr 180°, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser wurde jedoch der Schmelzpunkt bei 203—204° constant. Auch in allen anderen Eigenschaften erwies sich der Körper identisch mit dem Product, welches mit Natronlauge gewonnen war.

Die hierdurch verstärkte Annahme, dass die Base ein Derivat des Ammoniumhydroxyds sei, also der Formel $C_{18}H_{23}Br_2NO_2$, und nicht der wasserärmeren Formel $C_{18}H_{21}Br_2NO$ entspreche, wurde durch eine Reihe Analysen der sorgfältig gereinigten und getrockneten Substanz als richtig erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}Br_2NO$:	C 50.59,	H 4.92,	Br 37.47,	N 3.28.
» » $C_{18}H_{23}Br_2NO_2$:	» 48.54,	» 5.17,	» 35.96,	» 3.15.
Gefunden:	» 49.01,	» 5.59,	» 36.51,	» 3.32.
	» 48.41,	» 5.62,	» 36.17.	

Besondere Sorgfalt ist auf das Trocknen der Substanz zu verwenden. Lässt man die grossen Krystalle, welche sich aus wässriger Lösung abscheiden, im Vacuum über Schwefelsäure liegen, so zerfallen sie unter beträchtlicher Volumvergrösserung in ein Haufwerk kleiner Blättchen. Die Substanz scheint hierbei 3 Mol. Krystallwasser zu verlieren.

0.3926 g Substanz verloren 0.0460 g = 11.71 pCt., statt ber. 10.82 für $C_{18}H_{23}Br_2NO_2 + 3\,aq$.

Die entwässerte Substanz ist äusserst hygroskopisch, muss daher im geschlossenen Gefäss abgewogen werden.

Die Base ist unlöslich in Benzol, Ligroïn, Aceton, Chloroform, Essigester, Aether und Xylol, schwer löslich in kaltem, mässig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. In Alkalien löst sich der Körper nur in der Hitze und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder aus.

Versuche, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure die Base in das Jodmethylat zurückzuverwandeln, haben noch nicht zu einem bestimmten Ergebniss geführt.

Jodmethylat des Diäthylanilinderivates,
$C_9H_8Br_2O \cdot N(C_2H_5)_2C_6H_5 \cdot CH_3J$.

Einige beiläufige Versuche zeigten, dass sich das Diäthylanilinderivat vollkommen analog wie die Methylverbindung verhält, nur erfolgt die Anlagerung des Jodmethyls an diesen Körper schwieriger. Zur Vollendung der Reaction muss man die Componenten in benzolischer Lösung viele Stunden auf dem Wasserbade erhitzen. Der Körper wird in der gleichen Weise gereinigt wie das oben beschriebene Jodmethylat und gleicht ihm sehr. Er schmilzt bei 177—178°, ist unlöslich in Benzol und Ligroïn, mässig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}Br_2JNO$.

Procente: N 2.47.

Gef. » » 2.40.

Natronlauge wandelt das Jodmethylat in eine Base um, die aus heissem Wasser in silberglänzenden, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 191—192° krystallisirt.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Anilin- und Piperidinderivat.

Die Umsetzungsproducte primärer und secundärer Basen mit Dibrompseudocumenolbromid scheinen, wie Hr. Hof fand, keine derartigen Additionsproducte mit Jodalkylen zu liefern. Digerirt man z. B. das Anilinderivat mit Jodmethyl in benzolischer Lösung auf dem Wasserbade, so erfolgt keine Reaction. Erhitzt man im Rohr auf 100°, so scheiden sich langsam Nadeln in geringer Menge aus, die nach dem Auskochen mit Benzol rein sind und bei 182° schmelzen. Der Körper ist jodhaltig, jedoch kein Jodmethylat, sondern nichts anderes als das jodwasserstoffsaure Salz des Anilidokörpers. Behandelt man nämlich die Substanz mit Natronlauge, so löst sie sich glatt auf, und aus der Lösung fällt Kohlensäure das bei 134° schmelzende Anilinderivat.

Das Jodhydrat und die regenerirte Anilidoverbindung wurden analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}Br_2JNO$.
Procente: N 2.73.
Gef. » » 3.11, 2.89.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}Br_2NO$.
Procente: Br 41.56.
Gef. » » 41.79.

Dasselbe Jodhydrat erhält man in Form schöner, gleichfalls bei 182° schmelzender Prismen, wenn man gasförmige Jodwasserstoffsäure in eine Lösung des Anilinderivats in Eisessig einleitet.

Das Auftreten des Jodhydrats lässt darauf schliessen, dass ein Theil des Anilidokörpers bei der Reaction methylirt wird, doch ist ein derartiges Product noch nicht isolirt worden.

Aehnlich, nur energischer, wirkt Jodmethyl auf das Piperidinderivat ein. Vermischt man concentrirte benzolische Lösungen beider Körper, so erfolgt sofort eine Ausscheidung kurzer Prismen, die aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt werden können. Sie schmelzen scharf bei 206°, sind fast unlöslich in heissem Ligroïn und Aether, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Leichter löst sich der Körper in heissem Wasser, doch wird dabei etwas Jodwasserstoffsäure abgespalten. Aus seiner alkalischen Lösung fällt Kohlensäure das ursprüngliche Piperidinderivat.

Diese Eigenschaften, die Synthese des Körpers aus dem Piperidokörper und Jodwasserstoffsäure, sowie eine Stickstoffbestimmung erweisen die Verbindung als das Jodhydrat des Piperidinderivates.

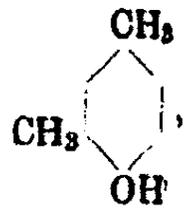
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}Br_2JNO$.
Procente: N 2.78.
Gef. » » 3.07.

Die Untersuchung des methylirten Piperidinderivates steht noch aus.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

203. K. Auwers und G. Frhr. v. Campenhausen: Ueber Bromderivate des as. *m*-Xylenols.

(Eingegangen am 11. April.)

Für die Versuche mit as. *m*-Xylenol,  , diente anfangs ein von Kahlbaum bezogenes Präparat. Da sich dieses jedoch als nicht einheitlich erwies, wurde reines as. *m*-Xylenol aus dem entsprechenden Xylidin, welches den Höchster Farbwerken entstammte, in der üblichen Weise dargestellt. Das mit Wasserdampf übergetriebene Phenol wurde schliesslich im Vacuum fractionirt und ging unter 50 mm Druck constant bei 136° über.

Darstellung des Tetra- und Pentabromderivates.

So lange Brom nur kurze Zeit auf as. *m*-Xylenol einwirkt, bildet sich fast ausschliesslich das bereits von Jacobsen[1]) beschriebene Tribromxylenol vom Schmelzpunkt 179°, selbst wenn das Brom in erheblichem Ueberschuss angewandt wird. Erst bei langer Einwirkungsdauer des Broms geht die Bromirung weiter und liefert unter den unten angegebenen Bedingungen als Hauptproduct der Reaction ein Tetrabromderivat, dem oft nicht unbeträchtliche Mengen eines Pentaderivates beigemengt sind. Beide Substanzen sind unlöslich in Alkalien. Weitere Reactionsproducte konnten noch nicht isolirt werden; erwähnt sei nur, dass sich unter Umständen ein sehr bromreicher Körper bildet, der unter 100° schmilzt und in Alkalien leicht löslich ist.

Vorläufig haben wir uns nur mit den beiden alkaliunlöslichen Verbindungen beschäftigt. Da sie sich in ihren Eigenschaften sehr ähneln, ist ihre Trennung mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten verbunden, und es ist uns noch nicht gelungen einen Weg zu finden, der beide Producte in befriedigender Ausbeute liefert. Im Folgenden ist die Methode angegeben, bei der wir vorläufig stehen geblieben sind, die wir aber selbst für verbesserungsbedürftig erachten.

Je 5 g reines Xylenol wurden in einer offenen Schale schnell mit etwa 20 g Brom versetzt. Auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom entsteht lediglich das Tribromxylenol von Jacobsen. Man löst darauf das Product in Eisessig auf, fügt weitere 15—20 g Brom hinzu und erwärmt das Gemisch 1—2 Tage in einem Kolben mit langem Steigrohr oder im bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade. Bei dieser zweiten Bromirung kann man die Reactionsproducte von etwa 30 g Xylenol ohne Schaden für die Ausbeute zusammen-

[1]) Diese Berichte 11, 25.

geben. Sobald eine Probe nach Verjagung des überschüssigen Broms nur spurenweise in Alkali löslich ist, kann man die Reaction als beendet ansehen. Man erhitzt darauf die Flüssigkeit in einer offenen Schale, um den Ueberschuss des Broms und einen Theil des Eisessigs zu vertreiben, und lässt dann erkalten. Die Masse erstarrt zu einem röthlich-braunen Krystallkuchen, den man zunächst auf Thon von anhaftenden Schmieren befreit, darauf zweimal mit kaltem Eisessig verreibt und absaugt, endlich in gleicher Weise zweimal mit Ligroïn wäscht. Es hinterbleibt ein hellrosa gefärbtes, in Alkali unlösliches Product, dessen Gewicht etwa das Dreifache des angewandten Xylenols beträgt.

Zur Zerlegung des Rohproductes in seine Bestandtheile wird es mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Ligroïn gekocht. Sobald $^2/_3$—$^3/_4$ der Masse sich gelöst hat, filtrirt man siedend heiss ab. Auf dem Filter hinterbleibt ein Rückstand, der überwiegend aus dem hoch schmelzenden Pentaderivat besteht, während aus dem Filtrat sich das Tetraderivat beim Erkalten ausscheidet. Das Pentaderivat wird jetzt von Neuem mit einer kleinen Menge Ligroïn gekocht, um etwas beigemengtes Tetraderivat auszuziehen; das aus dem ersten Filtrat gewonnene Tetraderivat dagegen in siedendem Ligroïn nahezu gelöst, von dem kleinen Rückstand ungelösten Pentaderivates durch Filtriren getrennt u. s. w. Durch systematische Fortsetzung dieser Behandlungsweise, wobei man stets die ungefähr gleich schmelzenden Fractionen mit einander vereinigt, gelingt es schliesslich, eine leidliche Scheidung der beiden Körper zu erreichen. Zur völligen Reinigung werden die Substanzen schliesslich noch mehrfach aus siedendem Ligroïn oder Eisessig umkrystallisirt.

Tribromxylenolbromid, $C_6(CH_3)_2Br_3O.Br$.

Das Tetrabromderivat scheidet sich aus Ligroïn in langen, flachen, glänzenden Nadeln aus, die büschelförmig verwachsen sind und meist hellrosa gefärbt, völlig rein jedoch weiss sind. Der Schmelzpunkt eines Präparates wurde bei 129—131° constant; ein anderes Präparat, welches Hr. Ziegler aus einer grösseren Substanzmenge inzwischen dargestellt hat, schmilzt etwas höher, bei 135—136°. Der letztere Schmelzpunkt wird vermuthlich richtiger sein.

Analyse: Ber. für $C_8H_6Br_4O$.

Procente:	C 21.92,	H 1.37,	Br 73.05.
Gef. »	» 21.68, 22.07, 22.25,	» 1.43, 2.12,	» 73.40.

Ausser in Ligroïn, Eisessig und Wasser ist die Verbindung in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Soda und Aetzalkalien greifen sie bei längerem Stehen an.

Wie in dem Dibrompseudocumenolbromid ist ein Bromatom des Körpers leicht ersetzbar.

Methoxytribromxylenol, $C_6CH_3Br_3(OH)CH_2 . OCH_3$.

Zur Darstellung des Methoxylderivates kocht man das Tetrabromderivat einige Minuten mit etwa der 5fachen Menge Methylalkohol und fällt darauf durch Zusatz von Wasser das Reactionsproduct aus. Es ist bis auf Spuren löslich in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure krystallinisch gefällt. Aus heissem Ligroïn krystallisirt der Körper in feinen, weissen Nadeln, die constant bei 100° schmelzen. In allen anderen organischen Mitteln, ist er sehr leicht löslich.

Die Analysen ergaben, dass ein Bromatom durch eine Methoxylgruppe ersetzt ist.

Analyse: Ber. für $C_9H_8Br_3O_2$.

Proc.:	C	27.76,				H	2.31,				Br	61.70.	
Gef.	»	»	28.56,	28.32,	28.94,	28.80,	»	3.26,	3.86,	3.84,	2.39,	»	61.85.

Aethoxytribromxylenol, $C_6CH_3Br_3(OH)CH_2 . OC_2H_5$.

In analoger Weise gewinnt man das Aethoxylderivat, welches in seinen Eigenschaften der Methoxylverbindung völlig gleicht. Es krystallisirt aus Ligroïn in sternförmig verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 110—112°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}Br_3O_2$.

Procente:	Br	59.55.	
Gef.	»	»	60.63, 60.57.

Tribromxylenoldibromid, $C_6(CH_3)_2Br_3(OH) . Br_2$(?).

Das Pentabromderivat krystallisirt aus Eisessig in derben, glänzenden, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt des Präparates, welches zu unseren Versuchen gedient hat, lag bei 169 — 171°, doch ist es nicht ausgeschlossen, dass der wahre Schmelzpunkt des Körpers etwas höher liegt. Die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung sind denen des Tetrabromderivates sehr ähnlich. Von Soda und Natronlauge wird sie rascher angegriffen als das Monobromid.

Analyse: Ber. für $C_8H_5Br_5O$.

Procente:	C	18.57,				H	0.97,				Br	77.38.	
Ber. für $C_8H_7Br_5O$.													
Procente:	C	18.49,				H	1.35,				Br	77.07.	
Gef.	»	»	18.94,	19.17,		»	1.45,	1.30,			»	78.74,	76.30.

Die Ergebnisse der Analysen lassen die Wahl zwischen den beiden Formeln $C_8H_5Br_5O$ und $C_8H_7Br_5O$ offen, von denen die letztere vorläufig als die wahrscheinlichere betrachtet werden darf.

Dimethoxytribromxylenol, $C_6CH_3Br_3(OH)OCH_3 . CH_2 . OCH_3$(?).

Behandelt man das Pentabromderivat in der üblichen Weise mit Methylalkohol, so erhält man eine alkalilösliche Substanz, die aus Ligroïn

in feinen Nädelchen vom Schmp. 93 — 95° krystallisirt und in allen übrigen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich ist. Die Verbindung ist aus dem Pentabromderivat durch Ersatz zweier Bromatome gegen zwei Methoxylgruppen entstanden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}Br_3O_3$.
Procente: C 28.64, H 2.63, Br 57.28.
Ber. für $C_{10}H_{13}Br_3O_3$.
Procente: C 28.50, H 3.09, Br 57.01.
Gef. » » 28.96, » 3.18, » 56.82.

Diäthoxytribromxylenol, $C_6CH_3Br_3(OH)OC_2H_5.CH_2.OC_2H_5$(?).

Das Diäthoxylderivat gleicht der Methylverbindungen in allen Stücken. Es bildet derbe, weisse Nadeln (aus Ligroïn), die bei 62° bis 64° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}Br_3O_3$.
Procente: C 32.22, H 3.36, Br 53.69.
Ber. für $C_{12}H_{17}Br_3O_3$.
Procente: C 32.07, H 3.79, Br 53.46.
Gef. » » 33.29, 32.70, » 4.19, 4.11, » 54.05.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

204. J. M. Lovén: Stereoisomere Thiodilactylsäuren.

(Eingegangen am 16. April.)

Die Thiodilactylsäure (Propansäurethio-2.2-propansäure),

$$HOCO.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H.S.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H.COOH$$

enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül; gemäss der van't Hoff'sche Theorie sind somit zwei räumlich isomere, inactive Formen davon vorauszusehen, nämlich eine Paraform, die ähnlich wie die Traubensäure in zwei enantiomorphe (wahrscheinlich optisch entgegengesetzt active) Formen zerlegbar sein soll, und eine Mesoform, die zwei entgegengesetzt asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül enthält.

Anzeichen für die Existenz verschiedener Thiodilactylsäuren habe ich zwar schon bei meiner ersten Arbeit mit diesem Körper bemerkt und in meiner Dissertation erwähnt [1]); da ich indessen nur eine Form der Thiolactylsäure in zuverlässig reinem Zustande in Händen hatte, habe ich nur diese in dem deutschen Auszug [2]) angeführt.

[1]) Lund's Univ. Arsskrift 18, 18.
[2]) Journ. prakt. Chem., N. F. 29, 373.

Die Frage über die etwa vorhandene Stereoisomerie des genannten Körpers ist wegen verschiedener äusserer Umstände längere Zeit liegen geblieben. Später habe ich sie gelegentlich wieder in Angriff genommen und gestatte ich mir, hiermit die erlangten Resultate mitzutheilen.

Die durch Zersetzung des Baryumsalzes durch Schwefelsäure erhaltene Lösung erstarrt nach genügender Concentration auf dem Wasserbade zu einer Krystallmasse, die auf einem Saugfilter von der schwefelsäurehaltigen Mutterlauge möglichst befreit wird. Uebergiesst man diese Krystallmasse mit der etwa doppelten Menge Wasser und erwärmt bis zur Lösung, so krystallisiren nach dem Erkalten monosymmetrische, wohl ausgebildete Prismen, die bei 125° schmelzen. Diese bilden diejenige Form der Thiodilactylsäure, worauf sich meine bisherigen Angaben beziehen.

Die davon abgegossene Mutterlauge erstarrt nach weiterer Concentration meist zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Durch Innehaltung gewisser Handgriffe gelingt es indessen, diese in die bei 125° schmelzende und eine noch leichter schmelzende und lösliche isomere Säure zu zerlegen.

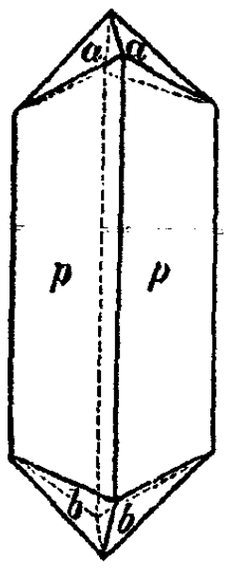
Am besten verfährt man so, dass man die Krystallmasse nach und nach mit so viel kaltem Wasser übergiesst, dass auch nach längerem Umschütteln ungefähr die Hälfte noch ungelöst bleibt, durch Erwärmen Alles in Lösung bringt und dann zur Krystallisation hinstellt. Zur Vermeidung der leicht eintretenden Efflorescenz verwendet man als Gefäss ein Becherglas, dass man während der Lösung und des Erkaltens mit einem Uhrglase bedeckt. Hat man die richtige Concentration getroffen, so krystallisiren zunächst feine, besen- oder fächerförmig gruppirte Nadeln aus. Nachdem eine gewisse Menge sich abgeschieden hat, krystallisiren gewöhnlich dickere Prismen von der bei 125° schmelzenden Säure aus. Die Mutterlauge wird von der Krystallmasse abgesaugt und wie die zuerst erwähnte behandelt; die beiden Arten Krystalle können durch Auslesen, auch durch fractionirte Lösung in kaltem Wasser, worin sich die Nadeln viel leichter und schneller lösen als die Prismen, getrennt werden.

Durch wiederholte Umkrystallisation in Verbindung mit Auslesen oder fractionirter Lösung gelingt es schliesslich, die leicht lösliche Form der Thiodilactylsäure von der anderen zu befreien.

Das Verfahren ist sehr zeitraubend, erfordert viel Geduld und ist nur mit ziemlich grossen Substanzmengen gut ausführbar; doch ist es mir nicht gelungen, eine bessere Trennungsmethode ausfindig zu machen. Nicht unwesentlich erschwerend wirken die Leichtlöslichkeit, die anfangs sehr voluminöse Krystallgruppirung, sowie die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden.

Die leichter lösliche Form der Thiodilactylsäure verändert durch die Umkrystallisation ihr Aussehen, so dass man sie schliesslich in ziemlich dicken Prismen erhält. Meine bisherigen Angaben betreffs der Thiodilactylsäure beziehen sich auf die weniger leicht lösliche Form. Des besseren Vergleichs halber seien sie mit einigen Ergänzungen hier nochmals angeführt.

Die Säure krystallisirt in oft sehr grossen und wohl ausgebildeten Prismen, die durch Pyramiden- und Domaflächen abgeschlossen sind. An den Krystallen habe ich Messungen ausgeführt, deren Ergebniss hier mitgetheilt werden möge.



Krystallsystem monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.4288 : 1 : 1.0105$; $\beta = 75^0\ 49'45''$.

	Gemessen	Berechnet
$p : p = (210) : (2\bar{1}0)$	$= *69^0\ 25'$	—
$a : a = (111) : (1\bar{1}0)$	$= *84^0\ 44'$	—
$b : b = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= *71^0\ 35'$	—
$a : b = (111) : (\bar{1}11)$	$= 52^0\ 59'$	$53^0\ 13'.5$

Häufig kommen auch die Flächen (101) und $(\bar{1}01)$ vor, sind aber wenig glänzend und geben daher schlechte Messungen.

Die Säure schmilzt bei 125°. Ihre bei 14° gesättigte Lösung hat ein spec. Gewicht von 1.033 und enthält 1 Th. Säure auf 6.67 Thl. Wasser. In heissem Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich.

Die elektrische Leitfähigkeit ist an anderer Stelle [1]) mitgetheilt worden. Die Affinitätsconstante ist = 0.049.

Beim Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid verflüssigt sich die Thiodilactylsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung und giebt ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Thiodilactylchlorid. Ersteres kann durch Behandlung mit eiskaltem Wasser, das das organische Chlorid nur langsam angreift, entfernt werden. Durch Schütteln mit concentrirtem wässrigen Ammoniak löst sich das Chlorid auf, und aus der Lösung krystallisirt beim Stehen an der Luft das Amid der Säure.

Das Amid bildet lange, asbestartige Nadeln, die bei 18° das 19.46fache Gewicht Wasser zur Lösung brauchen.

Analyse: Ber. für $(H_2NCOC_2H_4)_2S$.

Procente: S 18.18, N 15.91.

Gef. » » 17.86, » 16.05.

Die leichter lösliche Säure bildet in reinem Zustande glasglänzende Prismen mit häufig gekrümmten Flächen. Der Messung zugänglich waren nur Flächen der Prismazone, nämlich das Prisma selbst mit einem Winkel von 108° 19' und ein Flächenpaar, das die spitzwink-

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. 13, 552.

ligen Kanten des Prismas abstumpft und mit den Prismaflächen die Winkel 55° 7′ resp. 55° 3′ bildet. Das Prisma hat somit keine Symmetrieebene. Durch das Vorwalten des Flächenpaares werden die Krystalle häufig tafelförmig. An den Krystallen habe ich ausserdem nur noch Endflächen beobachtet, die aber stets matt und derart gekrümmt waren, dass sie keine Messungen gestatteten. Doch gehen sie anscheinend nicht zur Prismazone senkrecht, wonach die Krystalle mit ziemlich grosser Sicherheit als asymmetrisch angesprochen werden können.

Der Schmelzpunkt liegt bei 109°. Die bei 14° gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. von 1.082 und enthält auf 1 Th. Säure 2.438 Th. Wasser. Die elektrische Leitfähigkeit ist l. c. angeführt worden. Affinitätsconstante 0.044. Die Säure ist somit merklich, wenn auch unbedeutend, schwächer als die isomere Form.

Das Amid wurde wie bei der monosymmetrischen Säure dargestellt. Es bildet kurze, durchsichtige Prismen mit stark gekrümmten Flächen. Die Löslichkeit ist geringer als die des isomeren Amids, indem 1 Th. 47.08 Th. Wasser von 18° zur Lösung bedarf.

Analyse: Ber. für $(H_2N.COC_2H_4)_2S$.

Procente: C 18.18, H 15.91,

Gef. » » 17.71, » 16.13.

Die Verschiedenheit der oben beschriebenen Säuren kann unmöglich bezweifelt werden. Sie scheinen stets neben einander zu entstehen, sei es dass man von Chlorpropionsäure aus milchsaurem Calcium oder von Brompropionsäure, die nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode aus Propionsäure dargestellt worden war, ausgeht. Auch bei der Darstellung der Säure aus Dinatriumthiolactat (Thiomilchsäure aus Brenztraubensäure gewonnen) und Natriumchlorpropionat war das Resultat dasselbe.

Um dem Einwande zu begegnen, dass die oben beschriebenen Säuren structurverschieden sein können, indem die benutzte halogensubstituirte Propionsäure etwas β-Derivat hätte erhalten können und demnach die eine von diesen Säuren entweder Thiodihydracrylsäure oder Thiolactylhydracrylsäure sein sollte, habe ich die letztgenannten Säuren dargestellt[1]) und sie von den eben beschriebenen so verschieden gefunden, dass von einer Identität mit irgend einer von diesen keine Rede sein kann. Besonders deutlich ist der Einfluss der Stellung des Schwefels zum Carboxyl auf die Affinitätsconstanten, indem die Thiodihydracrylsäure die Constante 0.0078, die Thiolactylhydracrylsäure 0.021 und die beiden eben beschriebenen Isomeren 0.044 und 0.049 haben.

---

[1]) Vergl. die Mittheilungen in diesem Heft.

Es bleibt somit nichts übrig als die zwei fraglichen Säuren für stereoisomer zu erklären. Gemäss der van 't Hoff'schen Theorie ist die eine als eine nur in krystallisirter Form existirende »molekulare Verbindung« von Rechts- und Linkssäure zu betrachten, während die andere die zwei enantiomorphen Kohlenstoffatome vermittelst des Schwefels verknüpft enthalten und somit als solche nicht spaltbar sein soll.

Alle meine Bemühungen, an diesen Säuren eine Spaltung zu bewirken, sind indessen bis jetzt erfolglos geblieben, indem fast alle Salze mit optisch activen Alkaloïden, die ich von diesen Säuren darstellte, entweder gar nicht oder zu schlecht krystallisirten, um eine etwaige Zerlegung zu ermöglichen. Nur das Strychninsalz der asymmetrischen Säure krystallisirte verhältnissmässig gut, zeigte sich aber bis zum letzten auskrystallisirten Rest einheitlich.

Die Lösung des Strychninsalzes der monosymmetrischen Säure giebt bei der Concentration einen Syrup, der nach längerem Stehen schwache Zeichen von Krystallisation zeigt. Es scheint dies dafür zu sprechen, dass die asymmetrische Säure die Mesoform und die monosymmetrische die Paraform darstellt; doch dürfte das Ergebniss noch nicht genügen, um einen sicheren Schluss auf die räumliche Configuration der beiden Thiodilactylsäuren zu ziehen.

Universitätslaboratorium, Lund.

205. J. M. Lovén: Ueber Thiodihydracrylsäure (Propansäurethio-3.3-propansäure) und β-Sulfodipropionsäure (Propansäuresulfon-3.3-propansäure).

(Eingegangen am 16. April.)

Unsere Kenntniss der Schwefelsubstitutionsderivate der Propionsäure ist insofern lückenhaft, als die Thiodihydracrylsäure, $(HOCOCH_2CH_2)_2S$, sowie die um zwei Atome Sauerstoff reichere Sulfosäure bisher nicht beschrieben worden ist.

Während bei der Einwirkung der Monochloressigsäure oder α-Chlorpropionsäure auf Alkalisulfhydrat neben der Mercaptosäure (Thiolsäure) Thiodiglycolsäure resp. Thiodilactylsäure entsteht, gelang es mir zunächst nicht, eine Thiodihydracrylsäure als Product der Einwirkung der β-Jodpropionsäure auf Kaliumsulfhydrat nachzuweisen[1]).

Dagegen war zu erwarten, dass die Thiodihydracrylsäure als Hauptproduct bei der Einwirkung des Natrium-β-jodpropionats auf

[1]) Journ. prakt. Chem., N. F., 29, 376.

Natriummonosulfid zu erhalten wäre. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Eine concentrirte wässrige Lösung von 1 Mol. Natronhydrat wurde unter Luftabschluss mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die gleiche Menge Natronhydrat ebenfalls in concentrirter wässriger Lösung hinzugesetzt und hierauf eine concentrirte, frisch bereitete Lösung von 2 Mol. Natrium-β-jodpropionat zugefügt. Die Reaction erfolgte sofort unter Wärmeentwicklung. Um die Einwirkung sicher zu Ende zu führen, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade digerirt.

Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Thiodihydracrylsäure grösstentheils aus und kann durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge getrennt werden. Der noch gelöst gebliebene Antheil ist durch Aether auszuziehen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt bildet die Säure längliche perlmutterglänzende Blätter, nach dem Aussehen sowie ihrem optischen Verhalten dem rhombischen System angehörend. In Wasser ist die Säure bedeutend schwerer löslich als die isomere Thiodilactylsäure. Durch Titration einer bei 26.1° gesättigten Lösung wurde 1 Gewichtstheil Säure in 26.9 ccm gefunden. Der Schmelzpunkt liegt bei 128°. Ueber die elektrische Leitfähigkeit ist schon an anderer Stelle berichtet [1]). Affinitätsconstante 0.0078, die Säure ist somit beträchtlich schwächer als die isomere Thiodilactylsäure (K = 0.044—0.048).

Analyse: Ber. Procente: C 40.45, H 5.62, S 17.98.
Gef. » » 40.28, » 5.96, » 18.27.

Da die Säure wie erwähnt in kaltem Wasser etwas schwer löslich ist und in ihrem Aussehen an die Dithiodihydracrylsäure erinnert, so schien es mir nicht unwahrscheinlich, dass sie zugleich mit der Thiohydracrylsäure bei der Einwirkung von β-Jodpropionsäure auf Alkalisulfhydrat als Nebenproduct entsteht und nur wegen der erwähnten äusseren Aehnlichkeit bisher übersehen worden war. Nachdem jetzt ihre Eigenschaften bekannt waren, und namentlich ihre Löslichkeit, wenn auch beträchtlich geringer als diejenige der isomeren Säure, doch sehr viel grösser als die der um 1 Atom Schwefel reicheren Säure gefunden war [2]), schien ihre Trennung von der letztgenannten keine erheblichen Schwierigkeiten darbieten zu sollen. Thatsächlich konnte ich auch aus den Mutterlaugen von der durch Oxydation der rohen Thiohydracrylsäure entstandenen Dithiodihydracrylsäure Thiodihydracrylsäure in nicht unbeträchtlicher Menge gewinnen.

Besonders charakteristische Salze habe ich nicht von der Säure erhalten. Die Lösung des Baryumsalzes trocknet beim schnellen Ein-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 553.

[2]) Die Dithiodihydracrylsäure bedarf bei Zimmertemperatur etwa 1000 Theile Wasser zur Lösung

dampfen der Lösung zu einer gummiartigen Masse ein; lässt man die stark eingeengte Lösung einige Zeit stehen, so setzt sich das Salz in warzenförmigen Aggregaten ab.

Analyse: Ber. für $Ba(OCOCH_2CH_2)_2S$.

Procente: Ba 43.77.

Gef. » » 43.51.

Oxydation der Thiodihydracrylsäure.

Eine Portion der Säure wurde mit Natriumcarbonatlösung gesättigt und Kaliumpermanganat in ungefähr 2procentiger Lösung hinzugefügt. Die Menge des letzteren wurde nach der Gleichung:

$$3(NaOCOCH_2CH_2)_2S + 4KMnO_4 + 2H_2O = 3(NaOCOCH_2CH_2)_2SO_2 + 4KOH + 4MnO_2$$

berechnet. Das Mangansuperoxyd wurde abgesaugt und das Filtrat bis zu einem kleinen Volumen eingedampft. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel das Oxydationsproduct als ein schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag aus, der mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen und aus heissem umkrystallisirt wurde.

Wie ich später fand, lässt sich derselbe Körper noch bequemer durch Einwirkung von Brom in wässriger Lösung auf Thiodihydracrylsäure darstellen.

Man übergiesst zu diesem Zwecke die Säure mit der 10fachen Menge Wasser und setzt unter stetigem Umschütteln Brom bis zur bleibenden Färbung hinzu. Es geht hierbei zunächst die Thiosäure in Lösung, aber bald fällt das Oxydationsproduct in kleinen glänzenden Schuppen aus.

Auf die eine wie auf die andere Weise dargestellt bildet die β-Sulfodipropionsäure sechsseitige glänzende Tafeln, die bei 210° schmelzen. Wie eine Titration der bei 26.8° gesättigten Lösung zeigte, bedarf 1 Theil der Säure 441 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zur Lösung. Auch in Alkohol, selbst heissem, ist die Säure wenig löslich. Elektrische Leitfähigkeit vgl. l. c. Affinitätsconstante 0.024. Die Säure ist somit zwar stärker als die um zwei Atome Sauerstoff ärmere Thiodihydracylsäure, ist aber der isomeren α-Sulfodipropionsäure ungleich unterlegen. ($K = 1.03$).

Analyse: Ber. für $(HOCOCH_2CH_2)_2SO_2$.

Procente: C 34.29, H 4.76, S 15.24.

Gef. » » 34.27, » 5.02, » 14.93.

Besonders charakteristisch ist der Aethylester der Säure. Er lässt sich darstellen, wenn man die Säure mit der zehnfachen Menge absolutem Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler kocht, bis Alles gelöst ist. Beim Erkalten krystallisirt der Ester in feinen, sehr voluminös gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die durch Absaugen und Umkrystallisation aus Alkohol zu

reinigen sind. Die Krystalle schmelzen bei 82.5°, sind in kaltem Alkohol wenig, in heissem in jedem Verhältniss löslich. Selbst eine ziemlich verdünnte alkoholische Lösung gesteht beim Erkalten breiartig. In warmem Wasser schmilzt der Ester und löst sich nachher nicht unbeträchtlich; beim Erkalten krystallisirt er in langen biegsamen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5OCOCH_2CH_2)_2SO_2$.

Procente: S 12.03.

Gef. » » 12.16.

Wie ich in einer früheren Mittheilung[1]) gezeigt habe, verhalten sich die Ester der Sulfodiessigsäure und α-Sulfodipropionsäure in der Beziehung dem Acetessigester und Malonsäureester analog, dass sie austauschbare Wasserstoffatome enthalten, so dass durch successive Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogenalkylen höhere Homologe erhalten werden können.

Da in diesen Fällen nur solche Wasserstoffatome ausgetauscht werden, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, welche zugleich zwei Säureradicale binden, so war eine derartige Reaction bei dem β-Sulfodipropionsäureester nicht zu erwarten, da dieser Carbonyl und Sulfuryl an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden enthält. Trotzdem habe ich diesen Ester mit Natriumäthylat und Jodäthyl in alkoholischer Lösung behandelt, indem ich die Mischung auf 120° in zugeschmolzenem Rohre bis zur neutralen Reaction erhitzte. Wie vorauszusehen war, hatte der Versuch nur negativen Erfolg, indem der grösste Theil des Esters unverändert zurückgewonnen wurde.

Universitätslaboratorium, Lund, April 1896.

---

206. J. M. Lovén: Einige in Bezug auf den Schwefel unsymmetrische Homologe der Thiodiglycolsäure und der Sulfodiessigsäure.

(Eingegangen am 16. April.)

An die Thiodiglycolsäure und ihre Homologen schliesst sich eine Reihe von Säuren an, die sich zu jenen verhalten wie die gemischten Aether zu den einfachen. Derartige Säuren lassen sich darstellen durch eine Reaction, die der Bildung der gemischten Aether analog ist, nämlich durch die Einwirkung eines zweibasischen Salzes einer Mercaptosäure auf ein Salz einer halogensubstituirten Fettsäure. Beispielsweise entsteht durch Behandlung von basisch thiohydracrylsaurem

[1]) Diese Berichte 17, 2817.

Natrium mit Natriummonochloracetat das Natriumsalz der Thioglycolhydracrylsäure nach der Gleichung:

$$NaOCO\,CH_2\,CH_2\,S\,Na + NaOCO\,CH_2\,Cl = NaCl + NaOCO\,CH_2\,CH_2\,.\,S\,.\,CH_2\,COO\,Na.$$

Derartige Reactionen vollziehen sich in concentrirter wässriger Lösung sehr leicht, gewöhnlich sofort unter Wärmeentwicklung; immerhin dürfte kurzes Digeriren auf dem Wasserbade genügen, um die Umsetzung zu vollenden.

Die entstandene Säure ist dann durch Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure und mehrfaches Ausschütteln mit Aether zu isoliren.

Offenbar ist eine Säure dieser Art auf zwei verschiedenen Wegen darstellbar, z. B. die Thioglycolhydracrylsäure auch aus basisch thioglycolsaurem Natrium und β-jodpropionsaurem Natrium. Bemerkenswerth scheint es mir, dass die auf diese Weise erhaltene Säure mit der obigen in jeder Beziehung identisch ist, so dass auf diesem Wege keine Asymmetrie des zweiwerthigen Schwefels nachweisbar ist.

Thioglycolhydracrylsäure (Propansäurethio-3.2-äthansäure),

$$HOCO\,.\,CH_2\,CH_2\,.\,S\,.\,CH_2\,.\,COOH.$$

Die Lösung von basisch thiohydracrylsaurem Natrium stellt man am bequemsten so dar, dass man eine abgewogene Menge Dithiodihydracrylsäure in wenig Wasser suspendirt und dazu so viel Natriumamalgam von bekanntem Gehalt nach und nach fügt, dass auf ein Molekül Säure vier Moleküle Natrium kommen.

Die Thioglycolhydracrylsäure bildet undeutliche, zu Krusten vereinigte Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure ist luftbeständig und schmilzt bei 94°. Aus der elektrischen Leitfähigkeit, worüber ich an anderer Stelle [1]) schon berichtet habe, geht deutlich hervor, dass der Essigsäurerest viel stärker saure Eigenschaften hat als der Rest der Propionsäure, offenbar wegen der verschiedenen Stellung des Schwefels zum Carboxyl. Die Affinitätsconstante ist = 0.025, während die der Thiodiglycolsäure 0.049 und die der Thiodihydracrylsäure 0.0078 ist.

Analyse: Ber. für $C_5H_8SO_4$.

Procente: C 36.59, H 4.88, S 19.51.

Gef. » » 36.73, » 4.87, » 19.50, 19.20.

Thiolactylglycolsäure (Propansäurethio-2.2-äthansäure),

$$HOCO\,.\,\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\,.\,S\;CH_2\,.\,COOH$$

Diese Säure habe ich aus basisch thiomilchsaurem Natrium und Natriummonochloracetat dargestellt. Sie bildet leichtlösliche Blätter,

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie 13, 550 und ff.

die an der Luft etwas feucht werden und bei 87—88° schmelzen. Die elektrische Leitfähigkeit ist l. c. mitgetheilt worden. Affinitätsconstante = 0.048, also von der der Thiodiglycolsäure und der Thiodilactylsäure kaum verschieden.

Analyse: Ber. für $C_6H_8SO_4$.

Procente: C 36.59, H 4.88, S 19.51.

Gef. » » 36.39, » 4.59, » 18.96.

Thiolactylhydracrylsäure (Propansäurethio-2 . 3-propansäure),

$$HOCO . CH_2 . CH_2 . S . \dot{C}H . COOH$$
$$\dot{C}H_3$$

Aus basisch thiomilchsaurem Natrium und Natrium-β-jodpropionat. Die Säure bildet luftbeständige, ziemlich grosse aber nicht gut ausgebildete Prismen, die bei 72—73° schmelzen. Elektrische Leitfähigkeit l. c. Affinitätsconstante = 0.021, also nur wenig geringer als diejenige der Thioglycolhydracrylsäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}SO_4$.

Procente: C 40.45, H 5.62, S 17.98.

Gef. » » 41.09, » 5 40, » 17.33.

Oxydation der obigen Säuren.

Gleichwie die symmetrischen Säuren desselben Typus lassen sich die eben beschriebenen durch Kaliumpermanganat zu den um zwei Atome Sauerstoff reicheren oxydiren. Zu diesem Zweck wird die betreffende Säure mit Natriumcarbonat gesättigt und hierauf unter Kühlung und stetigem Umrühren so viel Kaliumpermanganat in etwa zweiprocentiger Lösung langsam hinzugesetzt, dass auf drei Moleküle Säure vier Moleküle Permanganat kommen. Da freies Alkali zuweilen die Ausbeute zu beeinträchtigen scheint [1]), leitet man zweckmässig, während die Permanganatlösung mit einem Tropftrichter zugesetzt wird, einen kräftigen Strom Kohlensäure durch die Lösung, wodurch sie auch in Bewegung gehalten wird. Auf diese Weise geht die Oxydation im Allgemeinen ziemlich glatt von statten, und das Ende der Oxydation ist an dem Eintreten einer bleibenden Rothfärbung nach dem Zusatz der berechneten Menge Permanganat zu beobachten. Das Mangansuperoxyd wird abfiltrirt und ausgewaschen, das Filtrat auf ein kleines Volumen gebracht, mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach der Abdestillation des Aethers krystallisirt die Sulfosäure aus dem Rückstand.

β-Sulfopropionessigsäure (Propansäuresulfon-3 . 2-äthansäure)

$$HOCO . CH_2 . CH_2 . SO_2 . CH_2 . COOH.$$

Die Säure krystallisirt in glänzenden, luftbeständigen Blättern, die bei 154—155° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether

[1]) Vergl. diese Berichte 17, 2817.

leicht löslich sind. Elektrische Leitfähigkeit vergl. l. c. Affinitätsconstante = 0.51. Die Säure ist somit ziemlich stark, aber ihre Affinität rührt offenbar hauptsächlich von der Carboxylgruppe des Essigsäurerestes her, zu welcher das Sulfuryl in α-Stellung steht.

Analyse: Ber. für $C_5H_8SO_6$.

Procente: S 16.33.
Gef. » » 16.22.

α-Sulfopropionessigsäure (Propansäuresulfon-2.2-äthansäure),

$$HOCO . CH_2 . SO_2 . \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H . COOH.$$

Die Säure bildet kleine, undeutliche, sehr leichtlösliche Blätter, die bei 129° schmelzen. Elektrische Leitfähigkeit l. c. Affinitätsconstante = 1.24. Die Säure kommt somit der Sulfodiessigsäure an Stärke sehr nahe (K = 1.3).

Analyse: Ber. für $C_5H_8SO_6$.

Procente: S 16.33.
Gef. » » 16.68.

α-β-Sulfodipropionsäure (Propansäuresulfon-2.3-propansäure),

$$HOCO . CH_2 . CH_2 . SO_2 . \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H . COOH.$$

Die Säure krystallisirt in fast mikroskopischen, kreideweissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln, die sehr leichtlöslich, indessen völlig luftbeständig sind und bei 131° schmelzen. Die elektrische Leitfähigkeit habe ich noch nicht bestimmt; voraussichtlich wird ihre Affinitätsconstante von derjenigen der β-Sulfopropionessigsäure nicht erheblich verschieden sein.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}SO_6$.

Procente: S 15.24.
Gef. » » 15.36.

Voraussichtlich werden sich in den Estern der eben beschriebenen Sulfosäuren durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogenalkylen Wasserstoffatome, die an diejenigen Kohlenstoffatome gebunden sind, die zugleich Sulfuryl und Carboxyl binden, durch Alkoholradicale austauschen lassen. Versuche in dieser Richtung habe ich nicht ausgeführt, da sie nur mit ziemlich grossen Substanzmengen irgend welche Aussicht auf Erfolg haben werden, zumal wegen des wenig glatten Verlaufs der meisten von mir versuchten derartigen Reactionen mit Säureestern des obigen Typus [1]) mehrere

[1]) Versuche, Ringschliessung zu bewirken, sind bisher erfolglos geblieben, indem Aethylenbromid und Trimethylenbromid auch bei hoher Temperatur nicht reagirten und Orthoxylylenbromid unerquickliche Schmieren ergab.

Producte, die von einander nicht leicht zu trennen sein dürften, zu erwarten sind. Auf eine andere Weise habe ich mich dagegen von der Beweglichkeit des, wie erwähnt, gebundenen Wasserstoffs der obigen, sowie der früher dargestellten Sulfodifettsäuren überzeugt, worüber ich in einer besonderen Mittheilung berichten werde.

Lund, Universitätslaboratorium.

207. J. Precht: Ueber eine Abänderung der von Babo'schen Wasserquecksilberluftpumpe zur Erzeugung hoher Luftverdünnungen.

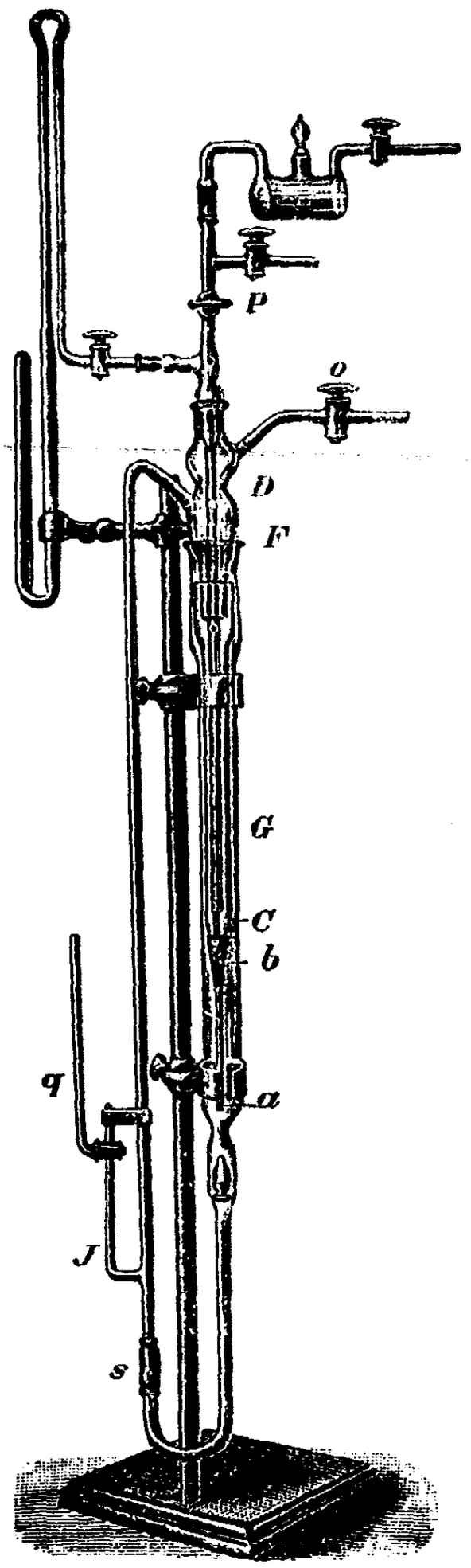
(Eingegangen am 23. März.)

F. Krafft und W. A. Dyes haben kürzlich[1]) die Aufmerksamkeit auf die von v. Babo erfundene, in den »Verh. der naturf. Ges. zu Freiburg i. B. 1878, VII, 350—363« beschriebene Wasserquecksilberpumpe gelenkt. Sie benutzten bei ihren Destillationen ein Vacuum von 0.5 bis 2 mm. Versuche über Kathodenstrahlen, mit denen ich gegenwärtig beschäftigt bin, haben ergeben, dass die Pumpe auch zur Erzielung sehr hoher Luftverdünnungen brauchbar ist. Bei diesen Arbeiten haben sich eine Reihe von Unzuträglichkeiten herausgestellt, die mich veranlassten, gewisse Verbesserungen anzubringen, welche die Wirksamkeit der Pumpe bedeutend erhöhen. Es wird dadurch ermöglicht, auf bequeme Weise und in relativ kurzer Zeit ein beliebig hohes Vacuum zu erzeugen, das auch bei tagelangem Stillstand der Pumpe völlig unverändert erhalten bleibt, sodass sie den besten bisher bekannten Quecksilberpumpen an die Seite gestellt werden kann. Ausser ihrer Verwendbarkeit für physikalische Zwecke, wie z. B. auch zur Evacuirung der Röhren für Röntgen'sche Strahlen, wird die Pumpe zweifellos auch die Arbeit des Chemikers überall da erleichtern, wo es sich um Destillationen unter sehr niedrigem Druck, z. B. unterhalb $^1/_{10}$ mm, handelt.

Die Pumpe fasst 50 ccm Quecksilber und ist, selbst wenn frisch gefüllt, in 2 Minuten so weit luftleer zu machen, dass sich am Manometer mit gewöhnlichen Mitteln keine Niveaudifferenz mehr feststellen lässt. Ein Gefäss von 1 L Inhalt ist in 30 Minuten ebenso weit entleert. Zur näheren Bezeichnung der Aenderungen verweise ich auf die von Krafft und Dyes l. c. reproducirte Abbildung v. Babo's und auf die umstehende. Die Kautschukverbindung F wird durch Verlängerung der äussersten der Glasröhren G in einen Schliff zwischen G und D verwandelt.

[1]) Diese Berichte 28, 2583.

Der obere Kautschukstopfen, durch den das Rohr P eingeführt wird, ist ebenfalls durch ein Schliffstück ersetzt. Die Kautschukverbindung oberhalb J ist durch Zusammenschmelzen der Glasröhren vermieden. q ist ein zur bequemen Feineinstellung mit einem langen Hebelarm versehener Glashahn. Bei o ist ein Glashahn angeschmolzen. Das Manometer ist zur Sicherung einiger Beweglichkeit beim Einklemmen mit Schliffstück und langer C-Feder versehen. Der Dreiwegehahn des Aufsatzstückes wurde durch einen einfach durchbohrten Hahn ersetzt, da die Pumpe nach dem Gebrauch niemals mit Luft gefüllt wird. Man schliesst zum Abstellen der Pumpe den Hahn q und dann den Hahn bei o und kann sie dann in evacuirtem Zustande beliebig lange stehen lassen. Will man die evacuirten Gefässe wieder mit Luft füllen, so schliesst man den Hahn bei P und lässt Luft durch ein oberhalb P angebrachtes seitliches Ansatzrohr mit Hahn eintreten. Die Kautschukverbindung s musste der Bequemlichkeit des Zusammensetzens wegen beibehalten werden, doch ist dieselbe stets unter Quecksilber und stört daher nicht. Versuche, den Kautschuk b durch Zusammenschmelzen von C und a zu umgehen, scheiterten daran, dass die innerste Fallröhre a nach einiger Zeit stets an der Schmelzstelle abbrach. Diese Verbindung ist übrigens gegen das zu evacuirende Gefäss durch das Quecksilber in der Röhre P abge-



schlossen und darf daher ohne Bedenken beibehalten werden, da auch die Fallröhre a unter Quecksilber endigt. Der Kautschuk befindet sich also nur im Vacuum der Wasserluftpumpe. Der grösste Uebelstand aller Pumpen Sprengel'schen Princips, das Zerbrechen der Fallröhren nach einiger Zeit des Gebrauchs, lässt sich bekanntlich auf lange Zeit vermeiden, wenn man sie aus Flintglas herstellt. Bei einem älteren Modell der Pumpe habe ich in den Kopf der Fallröhre eine Stahlcanüle eingekittet. Neuerdings hat sich das Herstellen der Fallröhre aus gewöhnlichem Biegerohr statt der dickwandigen Capillaren sehr gut bewährt. Uebrigens lässt sich bei etwaigem Bruch, der sehr selten ist, die Fallröhre mit Leichtigkeit auswechseln. Zur Beseitigung des Wasserdampfes dient ein oberhalb S mit Schliffstück aufgesetztes Gefäss, das mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt wird. Zur Dichtung sämmtlicher Schliffe und Hähne dient das von Hittorf in langer experimenteller Erfahrung erprobte Hahnfett, das durch Zusammenschmelzen passender Mengen von weissem Wachs und Paraffinöl erhalten wird. Für den Hahn q verwende ich der leichteren Beweglichkeit wegen das von Krafft [1]) empfohlene gereinigte Wollfett (Adeps lanae). Wo es auf eine völlige Vermeidung von Fettdampf ankommt, werden die oberhalb P gelegenen Schliffstücke und Hähne mit Quecksilberverschluss ausgeführt.

Zur Messung des vorhandenen Druckes dient ein Manometer mit 30 mm weiten Schenkeln hinter denen eine durch Fernrohr abzulesende Glasskala aufgestellt wird. Hierdurch wird der in den gebräuchlichen Manometern unter Umständen bis 2 mm und mehr betragende Capillaritätsfehler vermieden. Kleinere Drucke als $^1/_{10}$ mm werden mit dem Mac Leod'schen Manometer bestimmt. Nach zweistündiger Wirksamkeit der Pumpe betrug der hiermit gemessene Druck 0.00071 mm, was also rund 1 Millionstel Atmosphäre entsprechen würde. Eine nähere Beschreibung der Pumpe [2]) wird demnächst in der Zeitschrift für Instrumentenkunde erscheinen.

Heidelberg, Physikalisches Institut.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2587.

[2]) Die Pumpe wird von der Firma C. Desaga, Heidelberg, hergestellt.

208. Alfred Werner: Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

In zwei früheren Mittheilungen[1]) habe ich gezeigt, dass sich für die von Lossen und seinen Schülern aufgefundenen beiden isomeren Formen der Aethylbenzhydroximsäure, auf Grund der zur Erklärung der Isomerie von Oximen und anderer stickstoffhaltiger Verbindungen entwickelten stereochemischen Anschauungen, eine einfache und zur Zeit vollständig genügende Deutung ergiebt. Dies ist der Sinn des früher von mir ausgesprochenen Satzes: »Der Beweis, dass die physikalisch-isomeren Derivate der Benzhydroxamsäure in Wahrheit Stereoisomere sind, ist durch die Untersuchung der beiden Aethylbenzhydroximsäuren erbracht worden.« Ich muss auch heute noch diesen Standpunkt vertheidigen, trotz der von Lossen am Schlusse seiner letzten Abhandlung »Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins« gegen denselben entwickelten Einwürfe. Was zunächst die von Lossen hervorgehobene grössere Beständigkeit der isomeren Modificationen der Benzhydroxamsäurereihe betrifft, so kann ich dieselbe nur bedingt zugeben, denn durch den leichten Uebergang der Synäthylbenzhydroximsäure in die Antiform bei der Benzoylirung wird die Labilität des einen Isomeren bewiesen. Doch legt auch Lossen diesem Punkte gewiss weniger Bedeutung zu. Viel wichtiger erscheinen mir die Einwände Lossen's gegen die Erklärung des Verhaltens der beiden Isomeren bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, also bei der Beckmann'schen Umlagerung.

Gestützt auf die früher ziemlich allgemein angenommene Anschauung, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Oxime primär ein Ersatz der Oximhydroxylgruppe durch Chlor unter Bildung labiler Stickstoffchloride eintrete, habe ich das Verhalten der Synäthylbenzhydroxamsäure bei dieser Reaction folgendermaassen formulirt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C . OC_2H_5 \\ \quad\quad\ddot{N} \\ HO . N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . C . OC_2H_5 \\ \quad\quad\ddot{N} \\ Cl . N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Cl . C . OC_2H_5 \\ \quad\quad\ddot{N} \\ H_5C_6 . N \end{matrix}$$

$$+ H_2O = HCl + \begin{matrix} HO . C . OC_2H_5 \\ \quad\quad\ddot{N} \\ H_5C_6 N \end{matrix},$$

während das Verhalten der Antiäthylbenzhydroximsäure durch folgende Formeln seine Erklärung fand:

[1]) Ann. d. Chem. 281, 169.

$$3\left(\begin{matrix}C_6H_5.C.OC_2H_5\\ \ddot{N}.OH\end{matrix}\right) + PCl_5 = 3HCl + \left(\begin{matrix}C_6H_5.C.OC_2H_5\\ \ddot{N}.O\end{matrix}\right)PCl_3$$

$$+ H_2O = \left(\begin{matrix}C_6H_5.C.OC_2H_5\\ \ddot{N}.O\end{matrix}\right)_3PO.$$

Zu dieser Entwicklung sagt nun Lossen: »Gerade dieses Versuchsergebniss wird meiner Ansicht nach nicht ausreichend durch die von Hantzsch und Werner aufgestellte Hypothese erklärt. Es entspräche derselben, wenn aus den beiden Verbindungen

$$\begin{matrix}C_6H_5.C.OC_2H_5\\ HO.\ddot{N}\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_6H_5.C.OC_2H_5\\ \ddot{N}.OH\end{matrix}$$

zwei entsprechende Chloride

$$\begin{matrix}C_6H_5.C.OC_2H_5\\ Cl.\ddot{N}\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_6H_5.C.OC_2H_5\\ \ddot{N}.Cl\end{matrix}$$

entstünden, von welchen das eine möglicher Weise labiler als das andere sein könnte. Dagegen scheinen mir die gebrauchten Configurationsformeln keinen Aufschluss zu geben über die Frage, weshalb in der α-Verbindung das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird, in der β-Verbindung dagegen nicht.«

Ganz kann ich mich dieser Auffassungsweise nicht anschliessen, weil zu berücksichtigen ist, dass die Antiäthylbenzhydroximsäure bedeutend schwächer sauer ist als die entsprechende Synform, wie durch die grössere Leichtigkeit, mit der sie aus alkalischen Lösungen ausgeäthert wird, bewiesen wird.

Dieser der Alkoholnatur sich nähernde Charakter der Antiverbindung könnte also doch bis zu einem gewissen Grade das verschiedene Verhalten erklären. Diese und ähnliche Specialhypothesen scheinen mir aber darum überflüssig zu sein, weil sie nur durch die specielle Formulirung der Beckmann'schen Umlagerung bedingt werden. Da aber nun Beckmann selbst, nachdem er durch eine Reihe von Arbeiten die nach ihm benannte Umlagerung eingehend studirt hat, zur Ansicht gekommen ist, dass die Wirkung des umlagernden Reagenzes wesentlich katalytischer Art[1]) sei, so liegt es nahe, auch in der Benzhydroximsäurereihe die Vorgänge analog zu erklären. Zu einer solchen Auffassung wurde ich besonders bei Gelegenheit einer mit Hrn. Dr. Subak durchgeführten Untersuchung über die Methylbenzhydroximsäure gedrängt. In der Absicht, die von mir bei der Aethylbenzhydroximsäure gemachten Beobachtungen an einem weiteren Beispiel zu bestätigen, unterzogen wir die von Lossen, Zanni[2]) und Eiseler[3]) als eine bei 64—65° schmelzende

[1]) Diese Berichte 27, 300. [2]) Ann. d. Chem. 182, 226.
[3]) Ann. d. Chem. 175, 342.

Verbindung beschriebene Methylbenzhydroximsäure einer eingehenden Untersuchung. Dabei wurde eine zweite Modification derselben, bei 44° schmelzend, aufgefunden. Die beiden Verbindungen verhalten sich genau so wie die beiden früher untersuchten Aethylbenzhydroximsäuren; sie müssen folglich in demselben Isomerieverhältniss zu einander stehen. Speciell in Bezug auf die Einwirkung von Phosphorpentachlorid ergiebt sich vollständige Uebereinstimmung; die neu aufgefundene niedrig schmelzende Modification giebt dabei Phenylmethylurethan, $CO<^{OCH_3}_{NH.C_6H_5}$, während die höher schmelzende Modification einen Phosphorsäureester, $\left(\begin{matrix}C_6H_5.C.OCH_3\\ \ddot{N}.O\end{matrix}\right)_3PO$, liefert.

Die Tendenz der Synform, die Beckmann'sche Umlagerung zu erfahren, zeigte sich aber auch bei einer Reaction, bei der ein primärer Ersatz des Oximhydroxyls durch Halogen nicht anzunehmen ist, und für die man deshalb auf Grund der gewöhnlichen chemischen Formulirungen nur gezwungene Erklärungen finden kann. Diese Reaction ist die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid. Während die Antiverbindung $\begin{matrix}C_6H_5.C.OCH_3\\ \ddot{N}.OH\end{matrix}$ dabei sehr glatt den Benzolsulfonsäureester, $\begin{matrix}C_6H_5.C.OCH_3\\ \ddot{N}.O.SO_2.C_6H_5\end{matrix}$, giebt, so erhält man bei der Synverbindung ein Gemisch von Producten, von denen einzelne ihre Entstehung einer Beckmann'schen Umlagerung verdanken müssen, da man aus denselben Anilin gewinnen kann. Eine ähnliche Wirkung von Benzolsulfonsäurechlorid ist bekanntlich schon von Tiemann beim Benzenylamidoxim beobachtet worden; dasselbe geht dabei zum Theil in Monophenylharnstoff über[1]).

Ich glaube, dass diese Umlagerungen im Sinne der Erklärungen von Beckmann, als wesentlich durch katalytische Wirkungen des Reagenzes bedingt, aufgefasst werden müssen. Von diesem Gesichtspunkte aus gestaltet sich die Erklärung der Wirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkylbenzhydroximsäuren wesentlich einfacher, stimmt besser mit den Thatsachen überein und nimmt etwa folgenden Ausdruck an. Unter der katalytischen Wirkung des Phosphorpentachlorids zeigt diejenige der beiden isomeren Alkylbenzhydroximsäuren, welche sich durch ihre Configuration den Ketoximen an die Seite stellt, die für alle diese Verbindungen charakteristische Umlagerung

$$\begin{matrix}C_6H_5.C.OC_2H_5\\ HO.\ddot{N}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}HO.C.OC_2H_5\\ C_6H_5.\ddot{N}\end{matrix},$$

[1]) Diese Berichte 24, 4162.

und das Umlagerungsproduct geht unter der Einwirkung des Phosphorpentachlorids in das Chlorid über, nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5O.\overset{\cdot\cdot}{C}(N.C_6H_5).OH + PCl_5 = HCl + POCl_3 + C_2H_5.O.\overset{\cdot\cdot}{C}(N.C_6H_5).Cl$$

Der Anilidochlorkohlensäureäther, der in der Zwischenzeit durch F. Lengfeld und J. Stieglitz dargestellt worden ist[1]), zeigt ganz die Eigenschaften des von mir erhaltenen Oeles. Die isomere Alkylbenzhydroximsäure jedoch, welche sich durch ihre Configuration

$$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}(N.OH).OR$$

von den Ketoximen entfernt, wird keine Tendenz zeigen, OH gegen OR zu vertauschen; sie wird infolgedessen keine Umlagerung erleiden, sondern infolge normaler chemischer Einwirkung des Phosphorpentachlorids in den Phosphorsäureester übergehen.

In dieser Form schliesst sich die Erklärung besser an die Thatsachen an, und ich hoffe dieselbe durch weitere Beobachtungen stützen zu können; ich werde deshalb bei meinen weiteren Arbeiten in der Benzhydroxamsäuregruppe, nach Uebereinkunft mit Hrn. Prof. Lossen, die Beckmann'sche Umlagerung in dieser Gruppe möglichst klarzulegen versuchen.

In der schon erwähnten Abhandlung bemerkt Lossen weiter: »Weit wichtiger .... ist der Umstand, dass die von Hantzsch und Werner aufgestellte Hypothese nur zwei stereoisomere Oxime voraussehen lässt. Dieselbe kann demnach wohl auf Alkylhydroxamsäuren angewandt werden, nicht aber auf Hydroxamsäurederivate, welche in mehr als zwei Modificationen auftreten!« Es ist klar, dass in der Benzhydroxamsäurereihe, in der Structurisomerie, Stereoisomerie, Tautomerie und eigenthümliche Umlagerungserscheinungen (Dibenzhydroximsäure) beobachtet worden sind, für Fälle, in denen drei Modificationen auftreten, die Erklärungsmöglichkeiten so zahlreich sind, dass jeder dieser Fälle zu seiner Aufklärung einer eingehenden Untersuchung bedürfen wird. Dass jedoch das Auftreten dieser dritten Modification wohl sehr oft auf ganz andere Ursachen zurückzuführen sein wird als die Existenz der Syn- und Antiformen, glaube ich durch folgende Untersuchung eines Falles beweisen zu können. Derselbe betrifft die Methylbenzhydroximsäure. Lossen, Zanni und Eiseler haben aus dem Benzoylester der Methylbenzhydroximsäure eine Methylbenzhydroximsäure dargestellt, die bei 64—65° schmilzt. Bei der Untersuchung dieser Verbindung gelang es, sowohl ausgehend von dem Benzoylester der Benzhydroxamsäure (Dibenzhydroxamsäure), als auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzimidomethyläther, neben dieser

[1]) Am. Chem. Journ. 16, 70.

Methylbenzhydroximsäure noch eine damit isomere Verbindung vom Schmp. 44° zu isoliren[1]). In seiner letzten Abhandlung[2]) hat Lossen weitere Angaben über die Methylbenzhydroximsäure veröffentlicht. Bei der erneuten Darstellung derselben gelang es ihm und seinen Schülern nicht mehr, die früher dargestellte Säure vom Schmp. 64—67° zu erhalten, sondern an deren Stelle erhielten sie stets eine Säure vom Schmp. 101°, eine Verbindung, die Subak und ich nie beobachtet hatten.

Es bestehen somit 3 Modificationen der Methylbenzhydroximsäure:

1. eine bei 64° schmelzende, von Lossen und Eiseler entdeckte, von Subak und mir eingehend untersuchte Verbindung, welche Antimethylbenzhydroximsäure ist und die Lossen nicht mehr erhalten konnte;

2. eine bei 44° schmelzende, welche von uns aufgefunden wurde, und die sich als Synmodification erwiesen hat;

3. eine bei 101° schmelzende, von Lossen entdeckte und eingehend untersuchte Modification.

Es erschien deshalb von grossem Interesse, das Isomerieverhältniss, in dem diese letztere Modification zu den beiden ersten steht, zu erforschen.

Prof. Lossen war so freundlich, diese Untersuchung durch Zusendung eines prachtvollen Präparates zu ermöglichen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Die bei derselben gewonnenen Resultate bieten nun in mancher Hinsicht Ueberraschendes.

Hr. Dr. Subak hatte mir unter seinen Präparaten eine grössere Quantität der bei 64° schmelzenden Säure zurückgelassen und der Schmelzpunkt derselben war nach dem Erscheinen der Abhandlung von Lossen controllirt und richtig befunden worden. Nachdem ich die Säure vom Schmp. 101° unter Händen hatte, wollte ich die beiden Modificationen in ihrer Krystallisation neben einander beobachten und krystallisirte sie deshalb aus Ligroïn um. Ich war nicht wenig erstaunt, aus beiden Lösungen Krystalle zu erhalten, die den Schmelzpunkt 101° zeigten; unangenehmer überraschte mich dann aber die Beobachtung, dass auch der ganze, in der Flasche verbliebene Rest der Säure plötzlich, ohne wahrnehmbare äussere Veränderung, den Schmp. 101° zeigte, trotzdem die Flasche blos im Raume, in dem man die andere Säure umkrystallisirt hatte, geöffnet worden war. Es stand mir nun noch ein versiegeltes, ganz reines Präparat vom Schmp. 64° zur Verfügung. Von demselben wurde in einem entfernten Zimmer eine Probe von einem Prakticanten entnommen; der

[1]) Subak, Inaug.-Diss. Zürich 1894 (vergl. folg. Abhandlung).
[2]) Ann. d. Chem. 281, 169.

Schmelzpunkt derselben lag genau bei 64°, eine Probe wurde nun in das frühere Versuchszimmer gebracht und ihr Schmelzpunkt an demselben Thermometer wie vorher bestimmt, er lag bei 101°. — Wir haben somit hier einen Fall von Umwandlungsfähigkeit einer Modification in eine andere, der gewiss überraschend ist. Da ich die Versuche verschiedentlich wiederholen liess, so ist derselbe ganz sichergestellt.

Durch diese Versuche ist nun andererseits bewiesen, dass die Säuren vom Schmp. 64° und vom Schmp. 101° in sehr naher Beziehung zu einander stehen müssen. Dies ergiebt sich auch aus den nachfolgenden Beobachtungen.

Die beiden Methylbenzhydroximsäuren vom Schmp. 64 und 101° geben identische Derivate.

a) Benzoylirung.

½ g der mir von Lossen übersandten Methylbenzhydroximsäure (Schmp. 101°) wurde in conc. Kali gelöst und mit 0.5 g Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann benzoylirt. Das Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen und aus Ligroïn (Sdp. 80—100°) umkrystallisirt. Die Verbindung schmolz bei 56°, gleichzeitig mit einer Probe des Benzoylesters, der aus der Säure vom Schmp. 64° gewonnen worden war, und in der folgenden Abhandlung beschrieben wird. Ein Gemisch der beiden Verbindungen giebt keine Schmelzpunktsdepression, was für ihre Identität spricht; auch die Krystallform ist dieselbe.

b) Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

In die abgekühlte ätherische Lösung von 0.2 g der Säure von Lossen wird die berechnete Menge Phosphorpentachlorid eingetragen. Nach einstündigem Stehen lässt man auf Zimmertemperatur steigen, und wartet die vollständige Lösung des primär abgeschiedenen Chlorhydrats ab. Man schüttelt darauf mit verdünnter Sodalösung und setzt soviel Aether zu, als zur Lösung des sich abscheidenden weissen Körpers nöthig ist. Nach dem Verdunsten des Aethers krystallisirt man aus Alkohol um und erhält schöne Krystalle eines Phosphorsäureäthers, der in seiner Krystallgestalt und im Schmp. 83° mit dem aus der Säure vom Schmp. 64° erhaltenen übereinstimmt.

c) Dinitrophenyläther der Säure vom Schmp. 101°.

0.5 g der Säure wurden zu der absol. alkoholischen Auflösung von 0.06 g Natrium gegeben und dazu 0.7 g Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Es scheidet sich sofort ein Körper ab, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, bei 128° schmilzt und sich in jeder Hinsicht identisch erweist mit dem Dinitrophenyläther der Säure vom Schmp. 64°.

Nach allen diesen Versuchen kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass die beiden Methylbenzhydroximsäuren vom Schmp. 64° und vom Schmp. 101° identische Derivate geben, eine chemische oder stereochemische Isomerie im gewöhnlichen Sinne des Wortes kann also nicht vorliegen.

Eine weitere Frage, deren Beantwortung von Interesse erschien, war die, von welcher der beiden Säuren die Derivate als abgeleitet zu betrachten sind. Es zeigte sich bald, dass die Entscheidung dieser Frage nur unter ganz bestimmten Vorsichtsmaassregeln möglich war. Alle Versuche zur Regenerirung der Säure aus ihren Derivaten mussten in Räumen vorgenommen werden, in denen schon längere Zeit nicht mehr mit der bei 101° schmelzenden Säure gearbeitet worden war, und diejenigen, die die Versuche anstellten, durften längere Zeit nicht mehr mit der bei 101° schmelzenden Modification gearbeitet haben. Nur unter diesen Bedingungen gelang es, aus den Derivaten die Säure vom Schmp. 64° zu erhalten, dann aber sowohl aus dem Benzoyl- als auch aus dem Phosphorsäureester.

1. Verseifung des Benzoylesters.

Aus 1 g der Säure vom Schmp. 101° wurde wie schon angegeben der Benzoylester dargestellt und etwa 30 Mal mit verdünnter Kalilauge und dann mit Wasser verrieben und gewaschen. Das so erhaltene Product wurde mit siedender heisser Kalilauge verseift, aus der alkalischen Lösung die Säure durch Kohlensäure ausgefällt und aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure lag bei 62°. Mit den geringsten Spuren der Säure vom Schmp. 101° in Berührung gebracht, zeigte die Verbindung sofort den letzteren Schmelzpunkt.

2) Verseifung des Phosphorsäureesters.

Etwa 0.5 g des Phosphorsäureesters wurden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler etwa zwei Stunden lang gekocht, bis beim Verdünnen mit Wasser keine bemerkbare Trübung mehr eintrat. Der Alkohol wurde verdunstet, die alkalische Lösung mit Kohlensäure gefällt. Die erhaltene Säure schmolz bei 60°, nach Berühren mit einem Stäubchen der Säure vom Schmp. 101° bei 99°.

Nach diesen Versuchen ist also festgestellt, dass aus den Derivaten der beiden Säuren, unter Einhaltung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, die Säure vom Schmp. 66° gewonnen wird, die erwähnten Derivate sich somit von dieser Säure ableiten.

Die grosse Schmelzpunktsdifferenz zwischen den beiden Modificationen der Methylbenzhydroximsäure liess nun darauf schliessen, dass der Uebergang durch eine Polymerisation bedingt wird.

Um diese Annahme zu begründen, habe ich das Molecular-gewicht der Säure vom Schmp. 101° bestimmt.

Es sei gleich bemerkt, dass der Versuch die Annahme nicht bestätigt hat.

Molekulargewicht in Aether.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung
26.368	0.197	0.105

Molekulargewicht: Gef. 150.12.
Ber. 151.

2. Bestimmung.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung
25.1	0.1492	0.085

Molekulargewicht: Gef. 148.
Ber. 151.

Molekulargewicht in Eisessig.

Lösungsmittel	Substanz	Depression
29.593	0.2238	0.20

Molekulargewicht: Gef. 147.
Ber. 151.

Die Molekulargrösse der Methylbenzhydroximsäure vom Schmelzpunkt 101° ist die einfache. Durch Polymerie in gewöhnlichem Sinne lässt sich also die Verschiedenheit der beiden Modificationen der Methylbenzhydroximsäure nicht erklären, von einer Structur- oder Stereoisomerie kann man, weil beide Modificationen identische Derivate geben, ebenfalls nicht sprechen. Man muss somit annehmen, dass eine Art physikalischer Isomerie vorliegt, wobei mir die Annahme einer auf den festen Zustand beschränkten Polymerie die einfachste Erklärung für die Thatsachen zu bieten scheint.

Den HHrn. Dr. Schmies und F. Fassbender spreche ich hiermit für ihre rege Mithülfe meinen besten Dank aus.

Zürich, März 1896. Universitätslaboratorium.

---

209. Alfred Werner und J. Subak: Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Ueber stereoisomere Methylbenzhydroximsäuren.

I. Methylantibenzhydroximsäure, $H_5C_6 . \underset{\ddot{N} . OH}{C} . OCH_3$.

In ein gekühltes Gemisch gleicher Moleküle Benzonitril und Methylalkohol wird ein trockner Strom von Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet[1]). Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Flüssig-

[1]) Diese Berichte 10, 1890.

keit zu einem harten Krystallkuchen der mit absolutem Aether rein gewaschen wird. Er besteht aus salzsaurem Benzimidomethyläther,

$$C_6H_5 . C : N + HCl + HOCH_3 = \begin{matrix} C_6H_5 . C . OCH_3 \\ \ddot{N}H . HCl \end{matrix}$$

Man trägt denselben in eine Lösung von Kalihydrat ein, schüttelt mit Aether aus und gewinnt durch Verdunsten des letzteren den freien Imidoäther.

Unter folgenden Versuchsbedingungen trägt man den Benzimidomethyläther in eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin ein.

Die Hydroxylaminlösung ist verdünnt zu verwenden, das Eintragen von etwa 50 g Imidoäther soll innerhalb 5 Minuten beendet sein, Erwärmung ist zu vermeiden. Man äthert sofort aus. Die Bildung der Methylbenzhydroximsäure erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C . OCH_3 \\ \ddot{N}H \end{matrix} + NH_2 . OH = \begin{matrix} C_6H_5 . C . OCH_3 \\ \ddot{N} . OH \end{matrix} + NH_3.$$

Das erhaltene dickflüssige Oel ist ein Gemisch zweier Methylbenzhydroximsäuren, welche, wie später beschrieben wird, getrennt werden können oder aber nach folgendem Verfahren in β-Methylbenzhydroximsäure übergeführt werden.

Das Gemisch der beiden Verbindungen wird in verdünnter Natronlauge gelöst, allmählich mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (1 Mol. auf 1 Mol. Säure) versetzt und so lange geschüttelt, bis der Geruch des letzteren verschwunden ist.

Auf diesem Wege wird aus beiden Methylbenzhydroximsäuren der Benzoylester der β-Säure erhalten.

$$C_6H_5 . \begin{matrix} C - OCH_3 \\ \ddot{N} . OK \end{matrix} + C_6H_5 . CO . Cl = C_6H_5 . C \begin{matrix} OCH_3 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N . O . CO . C_6H_5 \end{matrix} + KCl.$$

Es gelingt leicht, aus dem letzteren die entsprechende β-Methylbenzhydroximsäure darzustellen.

Man löst 1 Th. Aetzkali in 1 Th. Wasser, erhitzt zum Sieden und giebt zur siedenden Kalilauge 2—3 g des Benzoylesters. Die Verseifung erfolgt sehr energisch; die entstandene krystallinische Masse wird in Wasser gelöst und in die filtrirte Lösung Kohlensäure eingeleitet. Die β-Methylbenzhydroximsäure scheidet sich dabei in kleinen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 64° schmelzen.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether und Eisessig, dagegen schwer löslich in Ligroïn und fast unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_8H_9NO_2$.

	Procente:	C 63.57, H 5.96.
Gef.	»	» 63.83, » 6.24.

Bestimmung der Configuration.

Zur Bestimmung der Configuration wurde die früher angewandte Einwirkung von Phosphorpentachlorid benutzt. Eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung der Säure wurde portionenweise mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid versetzt. Nach etwa einstündigem Stehen im Kältegemisch wurde die Lösung herausgenommen und langsam auf Zimmertemperatur gebracht, wobei die noch ausgeschiedene salzsaure Methylbenzhydroximsäure in Lösung geht. Giesst man nun in kaltes Wasser, wäscht mit verdünnter Sodalösung und äthert aus, so erhält man beim Verdunsten des Aethers in sehr guter Ausbeute kleine weisse Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 83° schmelzen.

Die Verbindung ist chlorfrei und erweist sich als Phosphorsäureäther der Methylbenzhydroximsäure.

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 . C . OCH_3 \\ \ddot{N} . O \end{matrix}\right)_3 PO.$$

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}N_3O_7P$.

Procente: C 57.94, H 4.82, N 8.45.

Gef. » » 57.68, » 5.01, » 8.68.

Der Phosphorsäureäther ist leicht löslich in Aether, warmem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn, ganz unlöslich in Wasser.

Da diese Methylbenzhydroximsäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid keine Umlagerung erfährt, sondern einen Phosphorsäureäther bildet, so muss sie nach den früheren Entwicklungen als Methylantibenzhydroximsäure aufgefasst werden und ihr folgende Raumformel zuertheilt werden:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C . OCH_3 \\ \ddot{N} . OH. \end{matrix}$$

Derivate der Methylantibenzhydroximsäure.

1. Benzoylester, $\begin{matrix} C_6H_5 . C . OCH_3 \\ \ddot{N} . O . CO . C_6H_5 \end{matrix}$.

Die Verbindung wurde nach der bekannten Schotten-Baumann'schen Methode durch Benzoylirung der Säure in verdünnter Natronhydratlösung gewonnen. Der Ester scheidet sich bald in Form kleiner Nadeln ab, welche umkrystallisirt den Schmp. 54° zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_3$.

Procente: C 70.58, H 5.09.

Gef. » » 70.49, » 5.37.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Ligroïn, bedeutend weniger löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig; in Wasser

ist sie unlöslich. Der hier beschriebene Benzoylester ist identisch mit dem von Lossen[1]) beschriebenen β-dibenzhydroxamsauren Methyl.

Benzolsulfonsäureester, $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . OCH_3$ / $\overset{\cdot\cdot}{N} . O . SO_2 . C_6H_5$.

Dieser Ester bildet sich bei der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Methylantibenzhydroximsäure in alkalischer Lösung.

1 Mol. Methylantibenzhydroximsäure wird in eine verdünnte Lösung von 1 Mol. Kalihydrat gegeben und nach und nach mit 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid unter Umschütteln versetzt. Es tritt Erwärmung ein und es scheidet sich ein Oel ab, welches beim Abkühlen zu kleinen Nadeln erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigten sie den Schmp. 72°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}NSO_4$.

Procente: N 4.81, S 10.99.
Gef. » » 5.04, » 10.73.

Der Sulfonester löst sich leicht in Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn und gar nicht in Wasser.

o-p-Dinitrophenyläther, $C_6H_5 . C(=N . O . C_6H_3(NO_2)_2) . OCH_3$.

Die Darstellung dieses Aethers gestaltet sich sehr einfach. 1 Mol. Methylantibenzhydroximsäure wird in 1 Mol. Natriumäthylat enthaltendem absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer absolut alkoholischen Lösung von 1 Mol. Dinitrochlorbenzol versetzt. Sofort scheidet sich der Dinitrophenyläther in Form feiner Nadeln ab, noch etwas verunreinigt mit Chlornatrium. Die Krystalle werden abgesaugt und zur Entfernung des Chlornatriums mit Wasser gewaschen. Aus reinem Alkohol erhält man sodann die Verbindung in schönen, feinen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 121°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_6$.

Procente: C 52.99, H 3.47.
Gef. » » 52.90, » 3.76.

Der Aether ist sehr leicht löslich in Benzol, schwerer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroïn und Wasser. In heissem Alkohol, in Aether und Eisessig löst er sich leicht.

Anisylester, $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . OCH_3$ / $\overset{\cdot\cdot}{N} . O . CO . C_6H_4 . OCH_3$.

1 Mol. Methylantibenzhydroximsäure wird in 1 Mol. verdünnter Kalihydratlösung gelöst und 1 Mol. Anisylchlorid unter Schütteln zugesetzt.

[1]) Ann. d. Chem. **281**, 236.

Das sich ausscheidende Oel wird in Aether aufgenommen und zur Entfernung anhaftender Anissäure mit verdünntem Alkali gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich das Reactionsproduct in schönen Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Schmp. 55°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_4$.

Procente: C 67.36, H 5.26, N 4.91.

Gef. » » 67.15, » 5.46, » 5.20.

In Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig ist der Anisylester leicht löslich, dagegen nur schwer in Ligroïn. In Wasser ist er unlöslich.

Carbanilidomethylantibenzhydroximsäure,

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . OCH_3$$
$$N . O . CO . NH . C_6H_5$$

Die von H. Goldschmidt mit so gutem Erfolg zur Charakterisirung der Aldoxime angewandte Reaction, die Einwirkung von Phenylisocyanat, führte auch bei den Methylhydroximsäuren zu guten Resultaten.

1 Mol. Methylantibenzhydroximsäure wird in absolutem Aether gelöst und mit 1 Mol. Phenylisocyanat versetzt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt zunächst eine ölige Masse zurück, die jedoch bald zu schönen kleinen Krystallen erstarrt und die aus Aether umkrystallisirt werden. Sie schmelzen bei 115°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 66.66, H 5.18, N 10.36.

Gef. » » 66.60, » 5.68, » 10.28.

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Eisessig und Alkohol, weniger in Aether; sie ist unlöslich in Wasser.

II. Methylsynbenzhydroximsäure.

Lossen[1]) und seine Schüler haben durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Benzoyl-benzhydroxamsäure (Dibenzhydroxamsäure) einen Methyläther erhalten, der durch Verseifen in Methylbenzhydroximsäure übergeführt wurde. Die so als brauner Syrup erhaltene Verbindung, welche beim längeren Stehen im Vacuum Krystalle vom Schmp. 63° abscheidet, ist ein Gemisch der beiden geometrisch-isomeren Methylbenzhydroximsäuren; es gelang uns in der That, die auf diesem Wege erhaltene Verbindung in die beiden isomeren Säuren zu zerlegen und zwar durch fractionirte Ausätherung der alkalischen Lösung derselben.

Das Gemisch der Methylbenzhydroximsäuren wurde in Kali gelöst und durch Ausäthern in etwa 30 Fractionen zerlegt. Die ersten

[1]) Ann. d. Chem. 182, 226.

Fractionen waren reine Antisäure, die folgenden waren ein Gemisch der beiden Isomeren, die letzten Fractionen bestanden aus reiner Syn-Säure.

Dieselbe krystallisirt in kleinen reinen Nadeln vom Schmp. 44°. Beim längeren Stehen verflüssigt sie sich unter theilweisem Uebergang in Antisäure. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, etwas weniger leicht in Ligroïn; in Wasser ist sie kaum löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_9NO_2$.

Procente: C 63.57, H 5.96
Gef. « » 63.93, » 6.36.

Bestimmung der Configuration.

α-Methylbenzhydroximsäure unter den, bei der isomeren Säure angegebenen Bedingungen mit Phosphorpentachlorid und Sodalösung behandelt, giebt beim Verdunsten der ätherischen Lösung ein esterartig, etwas stechend riechendes Oel, das sich an der Luft langsam zersetzt.

Mit conc. Schwefelsäure tritt vollständige Zersetzung ein unter Entwicklung von Kohlensäure und Salzsäure. Die schwefelsaure Lösung des Reactionsproductes wurde ausgeäthert und nach Uebersättigen mit Kalilauge mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat enthält Anilin, welches durch die Chlorkalkreaction und durch Ueberführen in Acetanilid nachgewiesen wurde.

Der ätherische Auszug enthält Benzoëäther und Methylphenylurethan Schmp. 45—46°. Die beiden Verbindungen wurden durch Destillation im Vacuum von einander getrennt.

Nach diesen Ergebnissen ist diese Methylbenzhydroximsäure die Synsäure. Die Beckmann'sche Umlagerung und die Spaltung können schematisch folgendermaassen formulirt werden:

$$\underset{\text{Methylsynbenzhydroximsäure}}{\begin{matrix} C_6H_5 . C . OCH_3 \\ \quad\quad\ddot{} \\ HO . N \end{matrix}} \longrightarrow \begin{matrix} HO . C . OCH_3 \\ \quad\quad\ddot{} \\ H_5C_6 . N \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Methylphenylurethan.}}{\begin{matrix} OC . OCH_3 \\ \quad\quad\dot{} \\ HN - C_6H_5 \end{matrix}}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C . OCH_3 \\ \quad\quad\ddot{} \\ HO . N \end{matrix} + PCl_5 \longrightarrow \begin{matrix} Cl . C . OCH_3 \\ \quad\quad\ddot{} \\ H_5C_6 . N \end{matrix} + \begin{matrix} H_2O \\ H_2SO_4 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} HCl \\ CO_2 \end{matrix} + CH_3 . OH + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5 . NH_2 . H_2SO_4}$$

Benzoylester der Methylsynbenzhydroximsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C . OCH_3 \\ \quad\quad\ddot{} \\ H_5C_6 . OC . O . N \end{matrix}$$

Diese Verbindung wird erhalten, wenn die Methylsynbenzhydroximsäure in einer möglichst concentrirten Lösung von Kalihydrat gelöst,

(damit bei der Benzoylirung keine Umlagerung in β-Säure eintrete, soll ein grosser Ueberschuss von Aetzkali zur Anwendung gelangen), langsam die berechnete Menge Benzoylchlorid zugesetzt und geschüttelt wird, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Hierbei scheidet sich allmählich ein Oel aus, welches nach und nach erstarrt. Aus Aether umkrystallisirt schmilzt die Verbindung bei 55°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_3$.

Procente: C 70.58, H 5.09, N 5.49.

Gef. » » 70.37, » 5.31, » 5.75.

Der Benzoylester ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Er ist verschieden von dem Ester der Antisäure.

o-p-Dinitrophenyläther der Methylsynbenzhydroximsäure

$$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OCH_3$$
$$(NO_2)H_4C_6O . N$$

Die Einwirkung von *o-p*-Dinitrochlorbenzol auf Methylsynbenzhydroximsäure wird in der bei der Antisäure beschriebenen Weise durchgeführt. Der Dinitroäther fällt in Form kleiner Nadeln aus, die durch Waschen mit Wasser von Chlornatrium befreit werden. Aus Alkohol erhält man schöne gelbliche Nadeln vom Schmp. 152°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_6$.

Procente: C 52.99, H 3.47

Gef. » » 53.06, » 3.71.

Die Schmelzpunkte der beiden stereoisomeren Dinitrophenyläther liegen nur 4° auseinander; dass sie dennoch vollständig verschieden sind, kann dadurch bewiesen werden, dass das Gemisch derselben eine Schmelzpunktsdepression von etwa 20° zeigt.

Ferner unterscheidet sich die Synverbindung durch bedeutend grössere Löslichkeit in Ligroïn. In Benzol, Eisessig und warmem Alkohol ist der Synäther leicht löslich, bedeutend weniger in Aether und kaltem Alkohol; Wasser lässt ihn ungelöst.

Anisylester der Methylsynbenzhydroximsäure.

$$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OCH_3$$
$$H_3C . O . H_4C_6 . OC . O . N$$

1 Mol. (0.5 g) Methylsynbenzhydroximsäure wurden in einem ziemlich grossen Ueberschuss von conc. Kalihydrat gelöst und mit 1 Mol. (0.6 g) Anisylchlorid geschüttelt. Es bildete sich ein gelblichbraunes Oel, welches in Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten blieb ein fester, in weissen Blättchen krystallisirender Körper vom Schmp. 96—98° zurück.

Beim Stehen scheint er sich ziemlich rasch zu verändern, unter Blaufärbung.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_4$.
Procente: C 67.36, H 5.26, N 4.91.
Gef. » » 66.88, » 5.56, » 4.92.

Carbanilidomethylsynbenzhydroximsäure,

$$C_6H_5 . \underset{\ddot{N}}{C} . OCH_3$$
$$H_5C_6 . HN . OC . O . N.$$

Die Anlagerung von Phenylisocyanat verläuft sehr glatt. 1 Mol. der Methylsynbenzhydroximsäure wird in absolutem Aether gelöst und 1 Mol. Phenylisocyanat zugefügt. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt die ölige Flüssigkeit plötzlich zu einer fein krystallinischen Masse, welche umkrystallisirt bei 117° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$.
Procente: C 66.66, H 5.18, N 10.36.
Gef. » » 66.92, » 5.56, » 10.57.

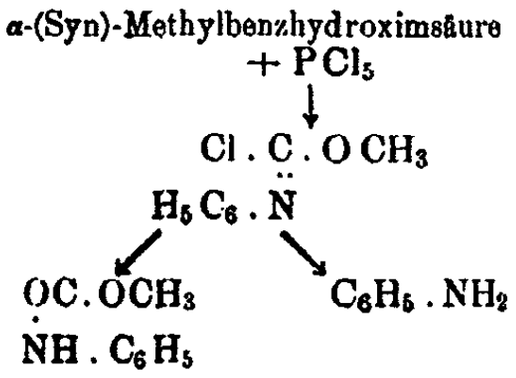
Die Verschiedenheit der aus den beiden stereoisomeren Methylbenzhydroximsäuren entstehenden Carbanilidoproducte ergiebt sich aus dem Schmelzpunkt eines Gemisches derselben, welcher bei 95° liegt.

In den Löslichkeitsverhältnissen weicht die Synverbindung bedeutend von der Antiverbindung ab. Sie ist schwer löslich in Aether, Ligroïn und kaltem Alkohol, leichter löslich in Benzol, Eisessig und warmem Alkohol.

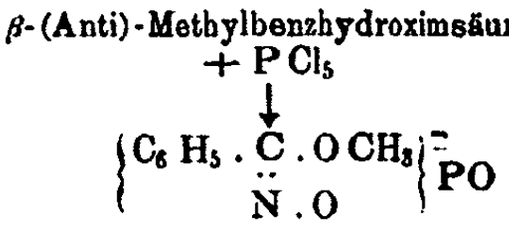
Uebersicht der isomeren Reihen.

A. Configurationsbeweis.

α-(Syn)-Methylbenzhydroximsäure



β-(Anti)-Methylbenzhydroximsäure



B) Derivate der beiden Isomeren.

1. Benzoylester.

I. Synreihe

$$C_6H_6 . \underset{\ddot{N}}{C} . O . CH_3$$
$$H_5C_6 . OC . O . N$$

Schmp. 53°.

II. Antireihe

$$C_6H_5 . \underset{\ddot{N}}{C} . OCH_3$$
$$N . O . CO . C_6H_5$$

Schmp. 54°.

2. *o*-*p*-Dinitrophenyläther.

$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . O CH_3$ $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . O CH_3$

$C_6H_3(NO_2)_2 . O . N$ $N . O . C_6H_3 (NO_2)_2$

Schmp. 125°. Schmp. 121°.

3. Anisylester.

$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OCH_3$ $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . O . CH_3$

$H_3C . O . H_4C_6 . OC . O . N$ $N . O . CO . C_6H_4 . OCH_3$

Schmp. 96—98°. Schmp. 55°.

4. Carbanilidoderivate.

$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OCH_3$ $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OCH_3$

$H_5C_6 . HN . OC . O . N$ $N . O . CO . NH . C_6H_5$

Schmp. 117°. Schmp. 115°.

5. Benzolsulfonester.

Giebt keinen, $C_6H_5 . SO_2 . Cl$ bewirkt Beckmann'sche Umlagerung.

$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . O . CH_3$

$N . O . SO_2 . C_9H_5$

Schmp. 72°.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1896.

---

210. A. Werner und A. Gemeseus: Ueber Aethylendihydroxylamin.

(Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Eine von C. M. Luxmoore[1]) veröffentlichte Notiz über α-Aethylendihydroxylamindihydrobromid, nach welcher diese Verbindung durch Einwirkung von Aethylenbromid auf freies Hydroxylamin entstehen soll, eine Bildungsweise, die nicht in Uebereinstimmung ist mit der bis jetzt beobachteten Wirkungsweise des Hydroxylamins auf Halogenkohlenwasserstoffverbindungen[2]), veranlasst uns, über die vorläufigen Resultate einer Untersuchung über das Aethylendihydroxylamin zu berichten.

Der Gang der Untersuchung ist kurz folgender. Als Ausgangsproduct dient Benzenylamidoxim. Dieses wird durch Einwirkung von Aethylenbromid in alkalischer Lösung in den Aethylenäther übergeführt.

---

[1]) Journ. Chem. Soc., London 67, 1018—19.

[2]) Schramm, diese Berichte 16, 2183; Strassmann, diese Berichte 22, 419; A. Hantzsch und W. Wild, Ann. Chem. Pharm. 289, 285.

$$2\,C_6H_5\,.\,\underset{\underset{\cdot\cdot}{N}\,.\,ONa}{\overset{\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,NH_2}{}} + \underset{Br\,.\,CH_2}{\overset{Br\,.\,\overset{\cdot}{C}H_2}{}} = 2\,NaBr + \underset{\underset{\cdot\cdot}{N}\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,\underset{\cdot\cdot}{N}}{\overset{C_6H_5\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,NH_2}{}} \qquad \underset{}{H_5C_6\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,NH_2}$$

Durch Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer oder bromwasserstoffsaurer Lösung kann dieser Aethylenäther in Dibenzenylchloroxim- resp. in Dibenzenylbromoximäthylenäther übergeführt werden.

$$\underset{\underset{N\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,\underset{\cdot\cdot}{N}}{}}{C_6H_5\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,NH_2} \qquad \underset{}{H_2N\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,C_6H_5} + 2\,O\,.\,NOH + 2\,HBr = 4\,H_2O + 2\,N_2 + \underset{\underset{\cdot\cdot}{N}\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,\underset{\cdot\cdot}{N}}{\overset{C_6H_5\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,Br}{}} \qquad \underset{}{H_5C_6\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,Br}$$

Nicht ohne Interesse ist die Beobachtung, dass die so entstehende Bromverbindung in 2 Modificationen erhalten wird. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat entsteht aus diesen Verbindungen der Aethylenäther einer Aethylbenzhydroximsäure, der durch Einwirkung von Mineralsäuren in Benzoëäther und das Salz des Aethylendihydroxylamins gespalten wird.

Im Folgenden mögen kurz die Eigenschaften der so erhaltenen Verbindungen beschrieben werden.

Benzenylamidoximäthylenäther,

$$C_6H_5\,.\,\underset{\underset{N\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,N}{}}{\overset{\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,NH_2}{}} \qquad \underset{}{H_2N\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,C_6H_5}.$$

100 g Benzenylamidoxim werden zu einer Auflösung von 16 g Natrium in absolutem Alkohol gegeben und mit 69 g Aethylenbromid drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Der Alkohol wird hierauf abdestillirt und der Rückstand zur Entfernung des unveränderten Benzenylamidoxims mit verdünnter Natronlauge behandelt. Die mit Wasser gewaschene Masse wird dann in Salzsäure aufgenommen, filtrirt und mit Natronlauge ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird der gut mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag in Alkohol gelöst, heiss filtrirt und mit Wasser ausgespritzt.

Der so erhaltene, in prachtvollen glänzenden Blättchen auftretende Aethylenäther schmilzt bei 161°, während er nach früheren Angaben[1]) den Schmp. 155—156° zeigen soll.

Benzenylchloroximäthylenäther,

$$C_6H_5\,.\,\underset{\underset{N\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,N}{}}{\overset{\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,Cl}{}} \qquad \underset{}{Cl\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,C_6H_5}.$$

Der Aethylenäther des Benzenylamidoxims wird in überschüssiger Salzsäure gelöst und unter schwacher Kühlung langsam Natriumnitrit

[1]) Diese Berichte 19, 1485.

zugegeben. Der Chlorkörper scheidet sich kleinkrystallinisch, etwas gelblich gefärbt, ab. Man krystallisirt aus Eisessig um und erhält so schöne prismatische Krystalle vom Schmp. 59—60°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 21.06, N 8.30.
Gef. » » 20.84, » 8.50.

Benzenylbromoximäthylenäther,

$$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . Br \qquad Br . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_5.$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N} . O . CH_2 . CH_2 . O . \underset{\cdot\cdot}{N}$$

Diese Verbindung wird ganz gleich wie die entsprechende Chlorverbindung dargestellt. Es bildet sich bald eine sehr voluminöse Abscheidung, die wie ein Schaum auf der Flüssigkeit schwimmt. Man setzt so lange Natriumnitritlösung zu, bis erneuter Zusatz keine Trübung der Flüssigkeit mehr bedingt. Der abgeschiedene Körper wird abfiltrirt, mit wenig verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Masse ist nur zum Theil in Aether löslich. Das Unlösliche wird in absolutem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether in langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln gefällt, die den Schmp. 100° zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2Br_2$.
Procente: C 45.10, N 6.60.
Gef. » » 45.24, » 6.57.

Lässt man diesen Bromkörper längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verwandelt er sich in eine neue Substanz, die anscheinend isomer ist mit der ersten, und sich durch ihre leichte Löslichkeit in Aether auszeichnet. Dieselbe ist identisch mit demjenigen Theil des Reactionsproductes, welcher beim Behandeln mit Aether in Lösung geht. Nach dem Verdunsten desselben erhält man ihn in Nadeln, die aus Eisessig umkrystallisirt, bei 81—82° schmelzen. Es scheint hier ein analoger Isomeriefall vorzuliegen, wie er früher[1]) bei der Benzenylchloroximessigsäure beobachtet wurde.

Benzhydroximsäureäthylenäther,

$$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OC_2H_5 \qquad H_5C_2O . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_5.$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N} . O . CH_2 . CH_2 . O . \underset{\cdot\cdot}{N}$$

Die oben beschriebenen Chlor- resp. Bromkörper werden in absolutem Alkohol gelöst, die berechnete Menge (2 Mol.) Natriumalkoholat zugegeben und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich bräunlich und es scheidet sich bald Kochsalz ab. Sobald die alkalische Reaction verschwunden ist, verdunstet man den Alkohol und zieht den Rückstand mit Aether aus. Die getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten

[1]) Diese Berichte 25, 47.

des Aethers ein aromatisch riechendes, bräunlich gefärbtes Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und auf dessen Reinigung vorläufig verzichtet wurde.

Salzsaures Aethylendihydroxylamin, $\begin{matrix} CH_2 . O . NH_2 . HCl \\ CH_2 . O . NH_2 . HCl \end{matrix}$

Der nach obiger Vorschrift erhaltene Aethylenäther der Aethylbenzhydroximsäure wird auf dem Wasserbade mit conc. Salzsäure etwa eine Viertelstunde lang eingedampft. Es tritt sehr bald der Geruch nach Benzoëäther auf. Man verdünnt hiernach mit Wasser und entfernt den Benzoëäther und die Benzoësäure durch Ausäthern. Die wässrig-salzsäure Lösung wird concentrirt und scheidet zum Schluss einen schönen Körper in glänzenden Blättern ab. Aus neutralen Lösungen erhält man an den Rändern Efflorescenzen, wahrscheinlich ein wasserhaltiges Salz.

Die aus der salzsauren Lösung erhaltenen Blättchen sind salzsaures Aethylendihydroxylamin.

Analyse: Ber. für $C_2H_{10}N_2O_2Cl_2$.

Procente:	C 14.63,	H 6.1.	
Gef.	» » 14.7, 14.8,	» 6.5, 6.2.	

Wir gedenken die Untersuchung des Aethylendihydroxylamins eingehender durchzuführen.

Zürich, März 1896. Universitätslaboratorium.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

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