# *Berichte der deutschen chemischen Geselshaft*

## Tome 2

## 1898

CPm 9

# BERICHTE

DER

# DEUTSCHEN

# CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

EINUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

(1898)

## BAND II.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protocoll | der | Sitzung | vom | 23. Mai | Seite | 1269. |
| » | » | » | » | 13. Juni | » | 1431. |
| » | » | » | » | 27. » | » | 1585. |
| » | » | » | » | 11. Juli | » | 1821. |
| » | » | » | » | 25. » | » | 1911. |
| » | » | » | » | 10. October | » | 2331. |

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11.

1898.

ANNULÉ

# Sitzung vom 9. Mai 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht darauf aufmerksam, dass in der Zeit vom 28. Juli bis 2. August in Wien der III. internationale Congress für angewandte Chemie stattfindet und theilt mit, dass von dem Organisationscomité ein Schreiben eingegangen ist, durch welches die Deutsche chemische Gesellschaft zur Theilnahme an dem Congresse eingeladen wird. Als Aufgaben des Congresses[1]) werden vom Congressreglement bezeichnet:

a) Berathungen über actuelle Fragen auf allen Gebieten der angewandten Chemie, und zwar in erster Richtung solcher, deren Lösung im öffentlichen Interesse gelegen ist.

b) Anbahnung international gültiger, einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Analyse solcher Producte, welche auf Basis ihrer chemischen Zusammensetzung bewerthet und in Verkehr gebracht werden.

c) Anbahnung international gültiger, einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Controlle der verschiedenen industriellen chemischen Betriebe.

d) Besprechung von Fragen des Unterrichtes auf dem Gebiete der angewandten Chemie, sowie Berathungen über allgemeine Angelegenheiten der Chemiker und

e) Anbahnung eines freundschaftlichen Verkehrs der in- und ausländischen Vertreter der verschiedenen Gebiete der angewandten Chemie.

---

[1]) Auskünfte und detaillirte Congressprogramme sind vom General-Secretariat des III. internationalen Congresses für angewandte Chemie, Wien, IV/2, Schönburgstrasse 6, erhältlich.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Elkeles, Dr. G., Berlin;
Hulbert, E. B., Glastonberry;
Lerche, W., Darmstadt;
Brunner, Prof. Dr. K., Gotz, R., } Prag;
Bauer, Dr. F., Berlin;
Ganz, Th., Freiburg i/Br.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Lange, Otto, Adalbertstr. 66/0, Brunner, Joseph, Landwehrstr. 32 II, } München (durch W. v. Miller und J. Plöchl);

Doctor, Guido, Bleier, Leopold, Quasig, Reinhold, } Chem. Institut, Breslau (durch A. Ladenburg und M. Scholtz);

Jorre, Dr. Friedrich, Reichsstr. 30 pt., Dresden (durch W. Hempel und F. Foerster);

North, Henry A., 113 Wallstr., New Haven (Conn.,) (durch H. L. Mills und H. L. Wheeler).

---

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

926. v. Than, Carl. Die Elemente der Experimentalchemie. I. Band. Budapest 1897, 1898. (In ungarischer Sprache.)

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Lfrg. 88. Hamburg, Leipzig 1898.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

# Mittheilungen.

## 178. Ludwig Knorr und Hermann Matthes: Ueber das Aethanolmethylamin und Diäthanolmethylamin.

(Eingeg. am 20. April; mitgeth. i. d. Sitzung vom 25. April durch Hrn. O. Piloty.)

[Aus dem chem. Institut der Universität Jena.]

Die beiden im Titel genannten Alkoholbasen sind von dem Einen[1]) von uns bereits vor längerer Zeit dargestellt und durch einige Salze charakterisirt worden.

Da die Basen indessen nach der damals angewandten Darstellungsmethode nicht in reinem Zustande gewonnen wurden, so haben wir sie nunmehr nach dem kürzlich von Knorr beschriebenen Verfahren[2]) zur Isolirung der wasserfreien Aethanolamine dargestellt, um die früheren unzureichenden Angaben controlliren und ergänzen zu können.

*Aethylenoxyd* wirkt auf starke Methylaminlösungen ausserordentlich heftig ein. Man muss deshalb beim Vermischen beider für starke Kühlung sorgen. Auch bei Temperaturen unter 0° erfolgt die Vereinigung rasch und ist bei Anwendung von 44 g Aethylenoxyd in einigen Minuten beendet. Aus der Reactionsmasse können Aethanolmethylamin und Diäthanolmethylamin ohne besondere Mühe einfach durch fractionirte Destillation isolirt werden.

Bei einem Versuche, bei dem 44 g Aethylenoxyd und 200 ccm 15-procentige Methylaminlösung zur Verwendung kamen, wurden 9.2 g Aethanolmethylamin (Siedep. 159°) und 44.4 g Diäthanolmethylamin (Siedep. 246—248°) erhalten. Bei einem zweiten Versuche, bei dem es in erster Linie auf die Gewinnung des Aethanolmethylamins ankam, wurden aus 44 g Aethylenoxyd und 400 ccm 30-procentiger Methylaminlösung 35 g Aethanolmethylamin und 21 g Diäthanolmethylamin erhalten und 90.5 g Methylamin zurückgewonnen.

### Aethanol-methylamin, $OH . CH_2 . CH_2 . NH . CH_3$.

Das Aethanolmethylamin ist ein farbloses, ziemlich dickflüssiges, stark basisches Oel von eigenthümlichem Geruch, der an Heringslake erinnert. Es zieht Wasser und Kohlensäure aus der Luft begierig an.

0.4055 g der Base hatten, offen an der Luft stehend, nach einer Stunde um 0.0123 g, nach drei Stunden um 0.0340 g an Gewicht zugenommen.

---

[1]) Knorr, diese Berichte **22**, 2088. [2]) Diese Berichte **30**, 910.

Die Base greift Kupfer und Messing, Kork und die Epidermis ziemlich stark an. Ihre Dämpfe rauchen an der Luft. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in jedem Verhältniss. Durch Aetzkali wird sie aus concentrirten wässrigen Lösungen als Oel abgeschieden.

| | | |
|---|---|---|
| Siedepunkt bei 747 mm Druck | | 159° (F. g. i. D.) |
| Specifisches Gewicht bei 20° | | 0.9370 |
| Brechungsindex bei 20° | | 1.4385 |
| Molekularrefraction: | Gefunden | 21.03 |
| | Berechnet | 21.13 |

$C_3H_9NO$. Ber. C 48.00, H 12.00, N 18.67.
Gef. » 47.75, » 12.02, » 18.73.

Das Aethanolmethylamin liefert mit einigen Alkaloïdreagentien charakteristische Niederschläge:

Quecksilberchlorid fällt noch in einer Verdünnung 1 : 100 einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher sich nach kurzer Zeit gelb färbt. Beim Erwärmen wird er orangeroth. Die Fällung ist sowohl im Ueberschuss der Base, als auch des Quecksilberchlorids löslich.

Phosphormolybdänsäure bewirkt in nicht zu verdünnten Lösungen eine charakteristische kanariengelbe Fällung.

Kaliumcadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jod in Jodkalium, Nessler's Reagens und Tanninlösung geben keine Fällung.

Kaliumwismuthjodid fällt einen orangerothen krystallinischen Niederschlag. Selbst in einer Verdünnung 1 : 20000 bewirkt dieses Reagens noch eine Trübung.

Pikrinsäure erzeugt in 20-procentiger Lösung bereits keine Fällung mehr. Aus sehr concentrirter wässriger Lösung kommt das *Pikrat* in Gestalt feiner verfilzter Nadeln, die in Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich sind. Schmp. 148—150°.

$C_3H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 18.42. Gef. N 18.45.

Das *Hydrochlorat* fällt beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als weisses Krystallpulver aus, das an der Luft bald zerfliesst und deshalb nicht analysirt wurde.

Das *Chloraurat*[1]) krystallisirt in wasserfreien Prismen vom Schmp. 145—146°, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

[1]) Das Salz ist von Knorr früher bereits aus unreinem Oxäthylmethylamin dargestellt worden. Er fand den Schmelzpunkt zu niedrig. Später benutzten Freund und Göbel das Salz zur Identificirung des aus dem Thebaïn abgespaltenen Methyläthanolamins. Sie geben den Schmp. zu 145—147° an.

$(C_6H_9NO.HCl).AuCl_3$. Ber. Au 47.37. Gef. Au 47.39.

Das *Chlorplatinat* des Methyläthanolamins ist in Wasser spielend leicht löslich. Es krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in der Kälte in wasserfreien, derben Tafeln vom Zersetzungspunkt 125—130°.

$(C_3H_9NO.HCl.)_2PtCl_4$. Ber. Pt 34.76. Gef. Pt 34.72.

**Diäthanolmethylamin,** $CH_2(OH).CH_2.N(CH_3).CH_2.CH_2.OH$.

Das Diäthanolmethylamin ist ein dickflüssiges, farbloses, stark basisches Oel von schwachem Geruch. Es zieht aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an.

0.5643 g der Base nahmen, offen an der Luft stehend, nach einer Stunde um 0.0095 g, nach drei Stunden um 0.0312 g an Gewicht zu.

Das Diäthanolmethylamin siedet bei 246—248° (F. g. i. D.) und 747 mm Druck. Sein Dampf raucht stark an der Luft. Es mischt sich mit Wasser und Alkohol, ist dagegen sehr wenig löslich in Aether.

Gleich dem Aethanolmethylamin greift das Diäthanolmethylamin die Epidermis und auch einige Metalle, wie z. B. Kupfer und Messing, stark an.

| | |
|---|---|
| Volumgewicht bei 20° . . . | 1.0377. |
| Brechungsindex $n_D$ bei 20° . | 1.4678. |
| Molekularrefraction: Gefunden | 31.86. |
| Berechnet | 32.20. |

$C_5H_{13}NO_2$. Ber. C 50.42, H 10.92, N 11.76.
Gef. » 50.31, » 11.12, » 11.87.

Auch das Diäthanolmethylamin giebt mit einigen Akaloïdreagentien charakteristische Niederschläge:

Quecksilberchlorid ruft noch in einer Verdünnung 1:200 einen weissen, käsigen Niederschlag hervor, welcher in der Kälte weiss bleibt, sich aber bei ganz geringem Erwärmen ziegelroth färbt. Der Niederschlag ist sowohl im Ueberschuss der Base, als auch des Quecksilberchlorides löslich.

Phosphormolybdänsäure fällt einen harzigen gelben Niederschlag, löslich im Ueberschuss des Reagenses. Die Fällung tritt noch bei einer Verdünnung 1:100 ein.

Kaliumcadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jod in Jodkalium und Nessler's Reagens bewirken keine Fällung.

Tanninlösung ruft noch in einer 1-procentigen Lösung einen weissen Niederschlag hervor, welcher im Ueberschuss des Tannins leicht löslich ist.

Kaliumwismuthjodid ruft einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag hervor. Die Grenze der Fällung dürfte etwa bei 1 : 10000 liegen.

Pikrinsäure fällt aus einer 20-procentigen Lösung die Base nicht mehr aus.

Das *Pikrat* kommt aus der concentrirten wässrigen Lösung in Gestalt feiner verfilzter Nadeln, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind. Schmp. 94—95°.

$C_5H_{13}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.11.

Das *Hydrochlorat*, $C_5H_{13}NO_2.HCl$, erhält man beim Eindampfen der Base mit Salzsäure als weisse, sehr hygroskopische Krystallmasse.

Das *Chloraurat*[1]) des Diäthanolmethylamins krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger Lösung in Gestalt von schief abgeschnittenen, sehr leicht löslichen Prismen, welche bei 101—102° schmelzen.

$(C_5H_{13}NO_2.HCl).AuCl_3$. Ber. Au 42.79. Gef. Au 42.65.

Das *Chlorplatinat*[2]) stellt rhomboëdrische Prismen dar, welche bei 145° sintern und sich zwischen 148—150° zersetzen. Es ist in Wasser spielend leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich.

$(C_5H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 29.98. Gef. Pt 29.90.

---

## 179. Ludwig Knorr und Werner Schmidt: Ueber Alkoholbasen aus Aethylamin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingeg. am 20. April; mitgeth. i. d. Sitzung vom 25. April durch Hrn. O. Piloty.)

Aethylenoxyd und Aethylamin wirken in concentrirter wässriger Lösung sehr heftig auf einander ein.

Man muss deshalb die Reaction durch kräftiges Abkühlen mässigen, wenn nicht bedeutende Verluste an Aethylenoxyd eintreten sollen. Es entstehen dabei Gemenge von *Aethanoläthylamin* und *Diäthanoläthylamin*, die sich leicht durch *fractionirte Destillation* isoliren lassen. Wird Aethylamin im Ueberschusse verwendet, so bildet sich viel Aethanoläthylamin neben wenig Diäthanoläthylamin. Arbeitet man mit überschüssigem Aethylenoxyd, so entsteht hauptsächlich Di-

[1]) Vergl. L. Knorr, diese Berichte **22**, 2089.

[2]) Vergl. Morley, diese Berichte **13**, 223 und Knorr, diese Berichte **22**, 2089.

äthanoläthylamin. Bei Verwendung äquimolekularer Mengen der beiden Componenten erhält man Aethanoläthylamin und Diäthanoläthylamin ungefähr in gleichen Mengen.

So z. B. konnten wir aus 44 g Aethylenoxyd und 200 g einer 23-procentigen Aethylaminlösung, welche wir unter starker Abkühlung reagiren liessen, durch 4—5-malige fractionirte Destillation 28 g reines Aethanoläthylamin vom Sdp. 167—169° und 30 g reines Diäthanoläthylamin vom Sdp. 251—252° gewinnen.

Ein 2. Versuch, bei dem 110 g Aethylenoxyd und 112 g Aethylamin in 23-procentiger Lösung zur Verwendung kamen, ergab 61 g Aethanoläthylamin und 83 g Diäthanoläthylamin.

Bei einem 3. Versuch, bei welchem 22.5 g Aethylamin in 100 g Wasser mit 44 g Aethylenoxyd umgesetzt wurden, konnten 50 g Diäthanoläthylamin und nur 6 g Aethanoläthylamin isolirt werden.

**Aethanoläthylamin,** $OH . CH_2 . CH_2 . NH . C_2H_5$.

Das Aethanoläthylamin ist ein farbloses, stark basisches Oel von schwachem Geruch. Es siedet bei 167—169° (F. g. i. D.) und 751 mm Druck. Seine Dämpfe rauchen stark an der Luft. Die Base nimmt aus der Luft Wasser und Kohlensäure auf.

0.1538 g Substanz nahmen nach 1 Stunde um 0.0062 g, nach dreistündigem Stehen um 0.0095 g, nach 2 Tagen um 0.0521 g an Gewicht zu.

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Base leicht löslich. Mit Wasserdämpfen geht sie sehr langsam über. Kupfer, Messing etc., Kork und die Epidermis wurden von ihr ziemlich stark angegriffen.

$C_4H_{11}NO$. Ber. C 53.93, H 12.36, N 15.73.
Gef. » 54.20, » 12.39, » 15.94.

Spec. Gewicht $d^{20}_4$ . . . . . 0.9140
Brechungsindex $n^{20}_D$ . . . . . 1.4440

Molekularrefraction: Ber. für $C_4H_{11}NO$: 25.735. Gef. 25.66.

Das Aethanoläthylamin liefert mit einigen Alkaloïdreagentien charakteristische Niederschläge.

Quecksilberchlorid fällt einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher im Ueberschuss der Base und des Quecksilberchlorids löslich ist. Die Reaction lässt sich noch bei der Verdünnung 1 : 400 wahrnehmen.

Phosphormolybdänsäure giebt eine gelbe, krystallinische Fällung, wahrnehmbar bis zur Verdünnung 1 : 100.

Kaliumcadmiumjodid fällt einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss löslich ist. Bei vorsichtigem Zusatz des Reagenses ist die Fällung in der Verdünnung 1 : 2000 noch zu erkennen.

Kaliumquecksilberjodid, Jod in Jodkalium und Nessler's Reagens geben keine Fällung.

Tanninlösung bewirkt in concentrirter Lösung eine im Ueberschuss lösliche Trübung, in 1-procentiger Lösung keine Fällung.

Kaliumwismuthjodid fällt einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag, der noch in der Verdünnung 1 : 1000 wahrnehmbar ist. Fügt man das Reagens zur salpetersauren Lösung der Base, so fallen dunkelrubinrothe, glänzende Prismen vom Schmp. 170° aus.

Pikrinsäure erzeugt in 20-procentiger Lösung bereits keine Fällung mehr. Aus sehr concentrirter Lösung fällt das

*Pikrat*, $C_4H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, in Form hellgelber, monokliner Prismen aus. Schmp. 125—127°.

$C_4H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.61. Gef. 17.64.

Das *Hydrochlorat*, $C_4H_{11}NO_4 \cdot HCl$, fällt beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aethanoläthylamins in Form farbloser, glänzender Nadeln aus, welche an der Luft sofort zerfliessen und deshalb nicht analysirt wurden.

Das *Chloraurat*, $(C_4H_{11}NO \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in prächtigen, hellgelben Nadeln, welche bei 127° schmelzen.

$C_4H_{11}NO \cdot HAuCl_4$. Ber. Au 45.96. Gef. Au 46.04.

*Chloroplatinat*, $(C_4H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Versetzt man die wässrige Lösung des Hydrochlorats der Base mit Platinchlorid, so gelingt es selbst nach starkem Einengen der Lösung nicht, das Doppelsalz zu isoliren. Dasselbe fällt erst nach Zusatz von absolutem Alkohol und Abkühlung in Kältemischung aus. Zunächst stellt es eine amorphe Masse dar; dieselbe verwandelt sich unter Alkohol in kleine, dunkelorangegelbe, sehr flächenreiche Krystalle. Das Salz ist äusserst hygroskopisch. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 146°.

$(C_4H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 33.14. Gef. Pt 32.75, 32.95.

**Diäthanoläthylamin**, $OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Das Diäthanoläthylamin ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von öliger Consistenz und schwach ammoniakalischem Geruch. Es siedet bei 251—252° (F. g. i. D.) und 750 mm Druck. Die Dämpfe rauchen stark an der Luft; die Base ist sehr hygroskopisch und nimmt auch Kohlensäure aus der Luft begierig auf.

0.2938 g Substanz zeigten nach einstündigem Stehen an der Luft 0.0180 g, nach 2 Stunden 0.0261, nach 48 Stunden 0.150 g Gewichtszunahme.

In Wasser und Alkohol ist das Diäthanoläthylamin leicht, in Aether schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Es besitzt stark basische Eigenschaften und greift die Epidermis und einige Metalle, z. B. Messing, stark an. Auf Kork wirkt es dagegen wenig ein.

Volumgewicht $d_4^{2,0}$ . . . . . 1.0135.
Brechungsindex $n_D^{2,0}$ . . . . . 1.4663.
Molekularrefraction: Ber. für $C_6H_{15}NO_2$ 36.81. Gef. 36.37.
$C_6H_{15}NO_2$. Ber. C 54.13, H 11.28, N 10.52.
Gef. » 54.15, » 11.49, » 10.20.

Das Diäthanoläthylamin giebt mit einigen Alkaloïdreagentien ähnlich wie das Aethanoläthylamin charakteristische Fällungen.

Quecksilberchlorid giebt eine weisse Fällung, welche in der Wärme rothbraun wird und sich im Ueberschuss leicht löst. Die Reaction kann noch bei der Verdünnung 1 : 200 beobachtet werden.

Phosphormolybdänsäure fällt einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag. Die Fällung ist wahrnehmbar bis zur Verdünnung 1 : 500.

Kaliumcadmiumjodid erzeugt in verdünnter Lösung einen weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss leicht löst. Bei der Verdünnung 1 : 50 tritt noch deutliche Trübung ein.

Kaliumquecksilberjodid, Jod in Jodkalium und Nessler's Reagens bewirken keine Fällung.

Tanninlösung liefert einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss leicht löslich ist und noch in der Verdünnung 1 : 300 ausfällt.

Kaliumwismuthjodid giebt einen orangerothen Niederschlag, der in der Verdünnung 1 : 1000 noch wahrnehmbar ist. Wendet man die salpetersaure Lösung der Base an, so erhält man einen amorphen, ziegelrothen Niederschlag vom Schmp. 154—156°.

Pikrinsäure fällt die Base bereits in 20-procentiger Lösung nicht mehr. Das *Pikrat*, $C_6H_{15}NO_2 . C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich aus concentrirter Lösung in Form von citronengelben, büschelförmigen Nadeln ab, bei langsamer Krystallisation in kurzen, durchsichtigen Prismen oder Tafeln vom Schmp. 100—101°.

$C_6H_{15}NO_2 . C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 15.50. Gef. N 15.64.

Das *Hydrochlorat*, $C_6H_{15}NO_2 . HCl$, krystallisirt aus der bis zur Syrupdicke eingeengten wässrigen Lösung nach längerem Stehen über Schwefelsäure in eisblumenartigen, farblosen Krystallblättchen, welche an der Luft sofort zerfliessen.

Das *Chloraurat*, $(C_6H_{15}NO_2 . HCl) . AuCl_3$, krystallisirt in grossen hellorangegelben Prismen und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich. Es schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei 81°.

$C_6H_{15}NO_2 . HAuCl_4$. Ber. Au 41.61. Gef. Au 41.70.

Das *Chloroplatinat*, $(C_6H_{15}NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt mit 1 Molekül Wasser aus stark eingeengter, wässriger Lösung in orangegelben, flachen, rhombischen Prismen; bei schneller Abkühlung aus heisser Lösung in radialfaserigen, seidenglänzenden

Nädelchen. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 49—50°, die wasserfreie bei 108—110°. Beide Salze sind sehr hygroskopisch.

$(C_6H_{15}NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + 1$ aq. Ber. $H_2O$ 2.59, Pt 28.10.
Gef. » 2.44, » 28.22.

*Jodäthylat*, $C_6H_{15}NO_2 . C_2H_5J$. Jodäthyl vereinigt sich mit Diäthanoläthylamin in der Kälte zu einer weissen Krystallmasse, die nach dem Auswaschen mit Alkohol in Form blendend weisser, schuppenförmiger, glänzender Krystalle vom Schmp. 212—214° erhalten wird.

$C_6H_{15}NO_2 . C_2H_5J$. Ber. J 43.94. Gef. J 44.12.

Wir beabsichtigen das Studium der Hydramine fortzusetzen.

Die folgenden Tabellen mögen schliesslich den Vergleich der aus Ammoniak, Methylamin und Aethylamin gewonnenen Alkoholbasen erleichtern.

Tabelle I.

| | Aethanolamin | Aethanolmethyl-amin | Aethanoläthyl-amin |
|---|---|---|---|
| Siedepunkt | 171° (F. g. i. D.) bei 757 mm | 159° (F. g. i. D.) bei 747° mm | 167–169° (F. g. i. D.) bei 751 mm |
| Mit Wasserdämpfen | schwer flüchtig | schwer flüchtig | schwer flüchtig |
| Volum-Gewicht bei 20° | 1.0220 | 0.9370 | 0.9140 |
| Brechungsindex $n_D^{20}$ | 1.4539 | 1.4385 | 1.4440 |
| Molekularrefraction | 16.17 | 21.03 | 25.663 |
| Benzoyl-Derivat | Blättchen Schmp. ca. 76° | Sirup | Sirup |
| Chloroplatinat | Sechss. Blättchen Zersetzgsp. ca. 187° | Derbe Tafeln Zersetzgsp. 125–128° | Tafeln Schmp. ca. 146° |
| Chloraurat | Nadeln Schmp. ca. 190° | Prismen Schmp. 145–146° | Nadeln Schmp. 127° |
| Pikrat | Prismen Schmp. 159° | Nadeln Schmp. 148–150° | Prismen Schmp. 127° |
| Quecksilberchlorid fällt | Weissen N.[1]) W. b. z. V.[2]) 1 : 100 | Weissen N. J. d. W. orangeroth W. b. z. V. 1 : 100 | Weissen N. W. b. z. V. 1 : 400 |
| Phosphor-molybdänsäure fällt | Gelben N. | Kanariengelben N. W. b. z. V. 1 : 100 | Gelben krystallin. N. W. b. z. V. 1 : 200 |
| Kaliumwismuth-jodid fällt | Orangerothen N. W. b. z. V. 1 : 1000 | Orangerothen N. W. b. z. V. 1 : 20000 | Rothe Prismen Schmp. 170° W. b. z. V. 1 : 1000 |
| Kaliumcadmium-jodid fällt | Keinen N. | Keinen N. | Weissen N. W. b. z. V. 1 : 2000 |

[1]) N = Niederschlag.

[2]) W. b. z. V. = Wahrnehmbar bis zur Verdünnung.

Tabelle II.

| | Diäthanolamin | Diäthanolmethylamin | Diäthanoläthylamin |
|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt | 28° | — | — |
| Siedepunkt | 270° bei 748 mm<br>217-218° bei 150 mm | 246-248° bei 747 mm | 251-252° bei 750 mm |
| Mit Wasserdämpfen | nicht flüchtig | nicht flüchtig | nicht flüchtig |
| Volum-Gewicht bei 20° | 1.0966 | 1.0377 | 1.0135 |
| Brechungsindex $n_D^{20}$ | 1.4776 | 1.4678 | 1.4663 |
| Molekularrefraction | 27.08 | 31.86 | 36.37 |
| Chloroplatinat | Sechss. Prismen<br>Zersetzgsp. ca. 145° | Prismen<br>Zersetzgsp. 148-150° | Nadeln<br>Schmp. 108-110° |
| Chloraurat | Nadeln<br>Schmp. ca. 122° | Nadeln<br>Schmp. 101-102° | Prismen<br>Schmp. ca. 81° |
| Pikrat | Sechss. Blättchen<br>Schmp. 109-110° | Nadeln<br>Schmp. 94-95° | Nadeln<br>Schmp. 100-101° |
| Quecksilberchlorid fällt | Weissen N.[1] i. d. W. gelb | Weissen N. i. d. W. ziegelroth<br>W. b. z. V.[2] 1 : 200 | Weissen N. i. d. W. rothbraun<br>W. b. z. V. 1 : 200 |
| Phosphormolybdänsäure fällt | Gelben N. | Gelben N.<br>W. b. z. V. 1 : 100 | Gelben N.<br>W. b. z. V. 1 : 500 |
| Kaliumcadmiumjodid fällt | Keinen N. | Keinen N. | Weissen N.<br>W. b. z. V. 1 : 500 |
| Tanninlösung fällt | Keinen N. | Weissen N.<br>W. b. z. V. 1 : 100 | Weissen N.<br>W. b. z. V. 1 : 300 |
| Kaliumwismuthjodid fällt | Orangerothen N.<br>W. b. z. V. 1 : 400 | Orangerothen N.<br>W. b. z. V. 1 : 10000 | Orangerothen N.<br>Schmp. 154-156°<br>W. b. z. V. 1 : 10000 |

[1]) N = Niederschlag.

[2]) W. b. z. V. = Wahrnehmbar bis zur Verdünnung.

## 180. Arthur G. Green und André R. Wahl: Ueber die Oxydation der Paranitrotoluolsulfosäure.

(Eingegangen am 22. April.)

In einer zweiten Mittheilung über *p*-Dinitrodibenzyldisulfosäure[1]) haben C. Ris und C. Simon einige von uns in unserer ersten Mittheilung[2]) veröffentlichte Resultate über obigen Gegenstand in Frage gezogen.

Wir sehen uns daher veranlasst, eingehender auf dieses Thema einzugehen, als uns in der vorigen Mittheilung gestattet war.

Ris und Simon sind der Ansicht, dass die von uns als Dinitrodibenzyldisulfosäure und Dinitrostilbendisulfosäure beschriebenen Verbindungen nicht die freien Säuren, sondern die sauren Natriumsalze seien und sagen, dass sie es unmöglich fanden, die freien Säuren durch Zersetzung der neutralen Natriumsalze mit wässriger Salzsäure zu erhalten.

Abgesehen davon, dass wir uns natürlich überzeugten, dass unsere Producte bei der Verbrennung auf dem Platinblech keine Asche hinterlassen, zeigen die schon veröffentlichten Analysen deutlich, dass die Producte, die wir in Händen hatten, die freien Säuren und nicht die sauren Natriumsalze waren.

Dinitrodibenzyldisulfosäure.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{12}N_2S_2O_{10}$. | Ber. | N 6.48, | S 14.81. |
| $C_{14}H_{11}N_2S_2O_{10}Na$. | » | » 6.17, | » 14.1. |
| | Gef. | » 6.72, | » 14.42. |

Dinitrostilbendisulfosäure.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{10}N_2S_2O_{10}$. | Ber. | N 6.51, | S 14.8. |
| $C_{14}H_9N_2S_2O_{10}Na$. | » | » 6.19, | » 14.15. |
| | Gef. | » 6.8, | » 14.6. |

Um der Ursache der Verschiedenheit unserer Resultate von denen von Simon und Ris auf den Grund zu gehen, haben wir eine weitere Reihe von Experimenten über diesen Gegenstand gemacht, welche zu folgenden Schlüssen führen.

Die Bildung der freien Säuren oder der sauren Natriumsalze bei der Behandlung der neutralen Natriumsalze mit wässriger Salzsäure ist nur eine Frage der Bedingungen, unter welchen man arbeitet und hängt von der Verdünnung und der Schnelligkeit, mit welcher man abkühlt, ab. Aus ziemlich concentrirten Lösungen scheiden sich gewöhnlich die sauren Natriumsalze, aus verdünnten die freien Säuren ab. Aus Lösungen mittlerer Concentration scheiden sich beim lang-

[1]) Diese Berichte **31**, 354. [2]) Diese Berichte **30**, 3097.

samen Abkühlen die sauren Natriumsalze ab, kühlt man dagegen schnell, so erhält man die freien Säuren.

Zum Beispiel wurden 10 g des Dinatriumsalzes der Dinitrostilbendisulfosäure in 200 ccm kochendem Wasser gelöst und 400 ccm Salzsäure (27 pCt. HCl) hinzugefügt. Die Mischung wurde dann in zwei Theile getheilt, die eine Hälfte wurde langsam abkühlen gelassen, die andere schnell durch Eintauchen des Becherglases in kaltes Wasser gekühlt und die ausgeschiedenen Krystalle sofort abfiltrirt. Aus der langsam abgekühlten Hälfte schieden sich gelbliche Nadeln aus, aus der schnell gekühlten weisse glimmerähnliche Blättchen. Die Blättchen sind viel löslicher, als die Nadeln.

Die Analyse der beiden Producte gab folgende Zahlen:

| | | |
|---|---|---|
| Für saures Natriumsalz. | Ber. Na | 5.09. |
| Langsam abgekühlt (Nadeln). | Gef. » | 4.76. |
| Rasch abgekühlt (Plättchen). | » » | 0.16. |

Wenn man in diesem Experimente die Plättchen der freien Säure eine Zeit lang mit der Mutterlauge in Berührung lässt, so verwandeln sie sich in Nadeln des sauren Natriumsalzes. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen wird nur die freie Säure erhalten. Dieselben Erscheinungen wurden bei der Dinitrodibenzyldisulfosäure beobachtet.

Fussend auf den Verbrennungszahlen des Dinatriumsalzes behaupten Ris und Simon, dass das von uns als Dinitrostilbendisulfosäure bezeichnete Product ein Atom Sauerstoff weniger enthalte, als der Formel einer solchen Verbindung zukommt und dass es in der That eine empirische Formel $C_{14}H_8N_2O_9S_2Na_2$ habe, also eine Nitronitrosoverbindung wäre.

Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit einer solchen Formel, ist die Bildung der Dinitrostilbendisulfosäure durch Oxydation von *p*-Nitrotoluolsulfosäure, wobei ein Atom Sauerstoff für jedes Molekül *p*-Nitrotoluolsulfosäure erforderlich ist, durchaus nicht in Einklang zu bringen. Auch passt die Formel nicht für die weitere Oxydation der Verbindung mit Kaliumpermanganat, welche, wie wir in unserer ersten Mittheilung gezeigt haben, fast quantitativ nach folgender Gleichung sich vollzieht:

$$C_2H_2[C_6H_3(SO_3H)(NO_2)]_2 + O_2 = 2\,C_6H_3(SO_3H)(NO_2)CHO + H_2O.$$

Ausserdem stimmen die von uns schon für die freie Säure veröffentlichten Analysen viel besser auf unsere ursprüngliche Formel, als auf die von Ris und Simon:

| | | |
|---|---|---|
| $C_{14}H_{10}N_2S_2O_{10}$ (G. u. W.). | Ber. N | 6.51, S 14.8. |
| $C_{14}H_{10}N_2S_2O_9$ (R. u. S.). | » » | 6.76, » 15.46. |
| | Gef. » | 6.8, » 14.6. |

Um endgültig zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, haben wir eine quantitative Reductionsmethode angewandt, welche wir, da

sie in ähnlichen Fällen von allgemeinem Nutzen sein dürfte, hier eingehend beschreiben wollen.

Die Methode besteht darin, die Substanz mit einem Ueberschuss von Zinkstaub von bekanntem Gewicht zusammen mit Salmiak zu reduciren und das übrig gebliebene, metallische Zink mit Ferrisulfat und Permanganat nach der von Wahl [1]) vorgeschlagenen Zinkstaubbestimmungsmethode zu titriren.

Das Verfahren ist folgendes:

2 g (oder mehr) Salmiak und etwas Wasser werden in eine kleine mit Gummistopfen und Bunsenventil versehene Flasche gegeben, dann setzt man eine abgewogene Menge Zinkstaub, dessen Gehalt vorher nach Wahl's Methode bestimmt wurde, etwa 4 g (86-procentig), und 3—4 g der Nitroverbindung hinzu, schliesst die Flasche und schüttelt kalt etwa eine halbe Stunde, erwärmt dann bis zum Sieden und kocht bis zur vollendeten Reduction.

Die Flüssigkeit giesst man nach dem Absetzen von übrig gebliebenem Zink und Zinkoxyd ab und wäscht letztere durch Decantiren aus. Darauf setzt man 10 g Ferrisulfat und etwas Wasser zum Rückstand; die Mischung erwärmt sich und das übrig gebliebene metallische Zink löst sich unter gleichzeitiger Reduction eines Theils des Ferrisulfats zu Ferrosulfat auf. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure füllt man auf 500 ccm mit Wasser auf und titrirt einen Theil mit $^1/_{10}$-normal Kaliumpermanganatlösung. Durch Subtraction des im Rückstand gefundenen Zinks von dem angewandten erhält man die zur Reduction verbrauchte Zinkmenge. Die Methode wurde an dem Natriumsalz der *p*-Nitrotoluolsufosäure geprüft und gab befriedigende Resultate:

Ber. Zn 81.58. Gef. Zn 81.64.

Auf das Dinatriumsalz der Dinitrostilbendisulfosäure angewandt, wurden folgende Zahlen erhalten:

| | | |
|---|---|---|
| $C_{14}H_8N_2S_2O_{10}Na_2$ (G. u. W.). | Ber. Zn | 82.27. |
| $C_{14}H_8N_2S_2O_9Na_2$ (R. u. S.). | » » | 70.96. |
| | Gef. » | 82.28, 81.86. |

Die Formel $C_{14}H_{10}N_2S_2O_{10}$ für die Dinitrostilbendisulfosäure ist daher zweifellos die richtige.

Hrn. E. Wray sind wir für seine werthvolle Unterstützung bei obigen Untersuchungen zu bestem Danke verpflichtet.

Manchester, Laboratorium der Clayton Aniline Co. Ltd.

[1]) Journ. Soc. of Chemical Industry **1897**, 15.

## 181. I. Traube: Ueber die Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe. Erwiderung an Hrn. A. Fock.

(Eingegangen am 2. April.)

Hr. Fock hat vor Kurzem in diesen Berichten [1]) meine Methode der Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe [2]) einer Kritik unterworfen.

Hr. Fock [3]) nimmt an, dass die Molekulargewichte fester Stoffe unimolekular sind; ich dagegen bin der Ansicht, dass die Molekulargewichte der meisten festen Stoffe (organische Stoffe, binäre Salze) bimolekular sind.

Es ist mir nicht verständlich, wie Hr. Fock das, was man über die Association der Flüssigkeiten weiss, insbesondere auch die Ergebnisse der kryoskopischen und ebullioskopischen Untersuchungen, sowie vor allem die Dampfdichtebeobachtungen mit seinen Annahmen in Einklang bringen will. Hr. Fock nimmt an, dass die Volumverminderung, welche fast immer bei der Krystallisation einer Flüssigkeit stattfindet, nicht oder kaum auf die Association der Molekeln zurückzuführen ist, sondern darauf, dass »eine regelmässige Anordnung von Körpern zumeist ein kleineres Volumen besitze, als eine willkürliche, zufällige«.

Ich bin gewiss kein Gegner der atomistisch-mechanistischen Anschauungsweise, aber es scheint mir doch zu weit gegangen, wenn man die chemischen Molekeln in der Weise, wie dieses von Hrn. Fock geschieht, mit geometrischen Gebilden vergleicht, ganz abgesehen davon, dass eine Volumverminderung von 13 Einheiten des Molekularvolumens doch unmöglich auf solche Weise zu Stande kommen kann. Auch hat Hr. Fock wohl nicht bedacht, dass die Volumverminderung — beim Uebergang vom flüssigen in den krystallisirten Zustand abnimmt mit wachsendem Associationsgrade der Flüssigkeit —, gewiss der sicherste Beweis für den ausserordentlichen Einfluss der Association auf den Krystallisationsvorgang.

Hr. Fock übergeht mit Schweigen ein Hauptargument, welches ich zu Gunsten meiner Anschauungen geltend machte.

Ich fand, dass das molekulare Covolumen der Gase bei 15° = 22300 ccm war, der Flüssigkeiten = 25.9 ccm, der meisten festen Stoffe im Mittel = ½ 25.9 ccm, sofern man diesen festen Stoffen die einfache Molekularformel zuschrieb. Auch den festen racemischen Verbindungen (Traubensäure etc.) und deren

---

[1]) Fock, diese Berichte **31**, 506.

[2]) I. Traube, diese Berichte **31**, 130.

[3]) Fock, Zeitschr. für Kryst. **28**, 337 und Zeitschr. für physikal. Chem. **25**, 74.

activen Componenten kam im festen Zustande das Covolumen $= \frac{1}{2} \times 25.9$ ccm zu, falls man dieselben als unimolekular auffasste, dagegen 25.9 ccm, d. h. das Covolumen der Flüssigkeiten, falls denselben die doppelte Molekularformel zugesprochen wurde.

Da diese letztere Annahme kaum[1]) zu umgehen ist, so war nichts natürlicher, als dass — unter Aufrechterhaltung des Satzes von Avogadro — auch allgemein die Verdoppelung der Molekularformel für die übrigen Verbindungen angenommen wurde. Andernfalls hätte sich eine ganz unverständliche Zweitheilung der festen Stoffe ergeben.

Gegen die von Hrn. Fock angewandte Methode der Molekulargewichtsbestimmung habe ich nun ein sehr erhebliches Bedenken geltend zu machen!

Wenn ein Stoff sich zwischen zwei im Gleichgewicht befindlichen Phasen vertheilt, so lehrt der thermodynamisch begründete Vertheilungssatz, dass bei gegebener Temperatur — für jede Molekelgattung das Concentrationsverhältniss in beiden Phasen constant ist.

Wenn etwa ein Salz in einer flüssigen Phase, beispielsweise Wasser, und einer festen Phase, einem isomorphen Salze, vertheilt wird, so kommen für das gelöste Salz in der festen Phase nur einfache und Doppelmolekeln, in der wässrigen Phase sehr wahrscheinlich nur einfache und ionisirte Molekeln in Betracht. Sind die Concentrationen des gelösten Stoffes in der flüssigen und festen Phase $=$ c bez. x, der Ionisationsgrad in der flüssigen Phase $= \gamma$, der Associationsgrad in der festen Phase $= \delta$, so gilt für die nichtionisirten und nichtassociirten Molekeln nach dem Vertheilungssatz die Gleichung

$$\frac{c(1-\gamma)}{x(1-\delta)} = \text{const.}$$

Nur diese Gleichung[2]) erscheint mir einwandfrei.

Hr. Fock stellt nun aber l. c. folgende Gleichungen auf

$$\frac{c(1-\gamma)}{x} = \text{const.} \quad \frac{c^2\gamma^2}{x} = \text{const.} \quad \text{und somit auch}$$

$$\frac{c(1-\gamma)}{x} + \frac{c\gamma}{\sqrt{x}} = \text{const.}$$

---

[1]) Hr. Fock ist allerdings geneigt, die entgegengesetzte Ansicht für richtig zu halten; vgl. Zeitschr. Kryst. 28, 398. Wenn oberhalb 27° das traubensaure Natriumammonium beständig ist, unterhalb dieser Temperatur aber in die activen Salze zerfällt, so folgt aus dieser und ähnlichen Thatsachen nur, dass die activen Stoffe dasselbe doppelte Molekulargewicht besitzen, wie die racemischen Verbindungen.

[2]) Ich möchte hierzu bemerken, dass ein Krystall wahrscheinlich nur aus einer einzigen Molekulargattung aufgebaut ist.

Die ersteren beiden Gleichungen fordern aber die Richtigkeit der Gleichung $c(1-\gamma) = \text{konst.}\, c^2\gamma^2$. Setzen wir für $\gamma = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ und für $c = \frac{1}{v}$, so erhalten wir die in den modernen Lösungstheorien so oft besprochene Gleichung:

$$\frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{v\left(1-\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)} = K,$$

welche für starke Elektrolyte, also für alle die von Hrn. Fock untersuchten Fälle sich als durchaus ungültig erwiesen hat.

So lange nicht der Nachweis erbracht ist, dass jene Gleichung gilt[1]), hat man kein Recht, die Theorie von Nernst in derjenigen Weise auf Elektrolyte anzuwenden, wie dieses von Hrn. Fock geschehen ist[2]).

Hr. Biltz hat in seinem Lehrbuche: Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, meine Methode der Molekulargewichtsbestimmung in ausführlicher und durchaus sachgemässer Weise besprochen.

Gelegentlich eines Referates über jenes Lehrbuch hat Hr. Ostwald an die Kritik des meinen Methoden gewidmeten Kapitels eine Bemerkung geknüpft, auf welche Hr. Fock glaubt, sich berufen zu sollen.

Ich kann jene allgemeine Bemerkung des Hrn. Ostwald nicht besser widerlegen als dadurch, dass ich die Herren Fachgenossen, welche sich ein Urtheil bilden wollen, auf die Darstellungen meiner Methoden in dem Lehrbuche von Biltz verweisen möchte.

Was schliesslich den Einwand des Hrn. Fock gegen Küster's Arbeiten betrifft, so glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, dass Hr. Küster diesen Einwand nicht anerkennt.

Organ.-Chem. Labor. d. Techn. Hochsch. Berlin.

---

[1]) Man wolle mir nicht einwenden, dass ich die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes läugne, ich glaube vielmehr, dass jene Formel nur deshalb nicht gilt, weil die Ionisation nicht ganz so verläuft, wie Arrhenius annimmt.

[2]) Bezüglich weiterer Bedenken gegen Hrn. Fock's Methode verweise ich besonders auf dessen Ausführungen (Zeitschr. Physik. Chem. 25, 75 u. 76).

## 182. Eduard Buchner und Rudolf Rapp: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

[5. Mittheilung[1].]

(Eingegangen am 25. April.)

Die Angaben über zellenfreie Gährung haben, abgesehen von der zustimmenden Haltung von M. E. Duclaux, länger als ein Jahr in der Literatur nur ablehnende Beurtheilung und Nachprüfungen mit negativem Ergebniss gefunden. Den früher erwähnten Gegnern schliesst sich mit einer anscheinend sehr sorgfältig ausgeführten Untersuchung J. Reynolds Green-London an[2]), welcher beim Lösen von Zucker in Presssaft aus Cambridger obergähriger und aus Tottenhamer untergähriger Bierhefe keine Kohlendioxydentwickelung bemerkte; überflüssiger Weise wird ausserdem noch festgestellt, dass auch keine Alkoholbildung stattfand und sich das spec. Gewicht nach mehreren Tagen nicht veränderte. Eine Verbesserung des Zerreibungs- und Auspress-Verfahrens, sowie Wechsel in der angewandten Hefe wären gewiss zweckentsprechender gewesen. Als Schlussresultat heisst es: »die englischen Hefen enthalten jedenfalls kein Gährung erregendes Enzym«; es ist aber kaum wahrscheinlich, dass sie die Gährung auf anderem Wege besorgen als die deutschen[3]). Eine Kritik, die zahlreiche Entstellungen und sogar thatsächlich unrichtige Angaben enthält, stammt von C. Wehmer-Hannover[4]). Dieselbe wurde nach Erscheinen unserer dritten, sehr ausführlichen Mittheilung verfasst und bringt keine eigenen Versuche. Es ist schwer begreiflich, dass es heute noch einen Naturforscher giebt, welcher so wenig Achtung vor dem Experimente besitzt.

Erst aus neuester Zeit liegt eine Aeusserung von Max Delbrück[5]) vor, welcher unter Wiederrufung seiner früheren Angaben nunmehr gemeinsam mit Lange unsere Ergebnisse in jeder Richtung bestätigt.

*Quantitative Alkohol- und Kohlensäure-Bestimmungen.*

Schon früher[6]) wurde in drei Versuchen der durch zellenfreie Gährung entstandene Alkohol und beim letzten derselben auch die gebildete Kohlensäure quantitativ ermittelt. Es liegen nun einige weitere derartige Bestimmungen vor. Die Anordnung der Apparate

[1]) Wie die früheren, wurden auch vorliegende Untersuchungen im hygienischen Institut der Universität München ausgeführt.

[2]) Annals of Botany 9 (1897), 555.

[3]) Zwei weitere abfällige Urtheile sind uns bisher nur dem Namen nach bekannt geworden: Petit-Nancy, Moniteur vinicole 1897, No. 51; Monier, Gazette medicale de Liège, 18. Juni 1897.

[4]) Botanische Zeitung 1898, No. 4, 53.

[5]) Wochenschr. f. Brauerei 15 (1898), 133; Zeitschr. f. Spiritusindustrie 21 (1898), 107; deutsche Essigindustrie 2 (1898), 91.

[6]) Diese Berichte 30, 123, 2669.

war ungefähr die von Soxleth und Jodlbauer [1]) empfohlene. Das geräumige Gährgefäss, in ein Wasserbad von 15—17° eingesenkt, steht durch einen Kühler mittels Quecksilberverschlusses mit einem grossen U-Rohr in Verbindung, das mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Glasstücke enthält. Daran schliesst sich ein Erlenmeyer-Kolben mit 50 ccm einer Kalilauge (1 : 1), ferner ein Aetzkali- und ein Chlorcalcium-Rohr. Durch das ganze System wurde während der Versuchsdauer kohlendioxydfreie Luft geleitet. Zur Anwendung kamen immer 100 ccm frischer Hefepresssaft und 26 g Rohrzucker unter Zusatz von 2 pCt. $As_2O_3$ (als $AsO_2K$). Bei Unterbrechung der Versuche wurde auf 50° erhitzt und gleichzeitig eine Stunde Luft durchgeleitet.

4. Versuch. Zeitdauer 24 Stunden. Erhalten 8.9 g Kohlensäure und 8.9 g Alkohol (von letzterem ist der in 100 ccm Presssaft nach 3 verschiedenen Bestimmungen durchschnittlich vorhandene Alkohol von 0.5 g bereits abgezogen).

5. Versuch. Zeitdauer 17 Stunden. Erhalten 8.4 g Kohlensäure und 8.3 g Alkohol (davon ist der in 100 ccm desselben Presssaftes durch directe Bestimmung ermittelte Gehalt von 0.5 g Alkohol bereits abgezogen).

Nach den Resultaten von Jodlbauer liefern 100 g Rohrzucker bei der Gährung mit Hefe 51.1 g Alkohol und 49.0 g Kohlensäure, zusammen also 100.1 pCt. ihres eigenen Gewichtes. Bei den Versuchen 4 und 5 war offenbar lange nicht aller Zucker vergohren und es liessen sich thatsächlich noch grosse Mengen nachweisen. Die directe Bestimmung derselben nach Allihn gab aber selbst nach Entfernung des Haupttheiles der Eiweissstoffe durch Zusatz von Salzsäure und Quecksilberchlorid Zahlen, welche um einige Gramme hinter der Differenz zwischen Zuckergewicht und der Summe der Gewichte der Gährproducte zurückbleiben. Im Presssaft sind demnach Substanzen, welche Kupferoxydul in Lösung halten. Vielleicht lässt sich hier zweckmässiger die Gährungsprobe zur Bestimmung des rückständigen Zuckers verwenden. Bessere Resultate wurden ferner erzielt, als die Versuche so lange in Gang blieben, bis sämmtlicher Zucker verschwunden war [2]).

6. Versuch. 100 ccm Presssaft mit 26 g Saccharose und Kaliummetarsenit wie oben. Temperatur 15°. Nach 23 Stunden war aller Zucker vergohren. Erhalten 12.2 g Kohlensäure und 12.4 g Alkohol (davon sind bereits 0.6 g Alkohol abgezogen, welche in 100 ccm desselben frischen Presssaftes vor dem Gährversuch direct ermittelt wurden).

Die Differenz zwischen Zuckergewicht und Summe der Gährproducte beträgt bei Versuch 6 nur mehr 1.4 g. Es sollen noch ein Paar solcher Bestimmungen ausgeführt und festgestellt werden, ob auch bei der zellenfreien Gährung Glycerin- und Bernsteinsäure-Bildung auftritt.

---

[1]) Ztschr. ges. Brauwesen 1888, 252.

[2]) Ein derartiger Versuch ist bereits erwähnt diese Berichte 31, 572.

Bemerkt sei, dass die für obige Bestimmungen etwa denkbaren Fehlerquellen, wie a) spontane Kohlensäureentwickelung z. B. aus den Eiweisskörpern des Presssaftes, b) Kohlendioxydbildung in Folge Vergährung von im Presssaft vorhandenem Glykogen, c) starke Kohlensäureentwickelung beim Gerinnen des Presssaftes in Folge Erhitzen desselben auf 50° bei Unterbrechung der Versuche, thatsächlich kaum in Betracht kommen; denn eine Erscheinung nach a) tritt bei den angewandten Temperaturen nicht ein (Beweis: die Versuche No. 24, 25, 28, 29[1]) etc.), b) in der angewandten Münchener untergährigen Bierpresshefe ist gewöhnlich nur sehr wenig Glykogen vorhanden, c) wie ein besonderer Versuch lehrte, liefern 100 ccm frischer Presssaft rasch auf 50° und dann innerhalb 15 Minuten zum Kochen erhitzt bei fortwährendem Luftdurchleiten nur 0.07 g $CO_2$. Die im Presssaft von vornherein gelöste Kohlensäure wurde aber bei den vorliegenden quantitativen Bestimmungen durch 7—10-maliges Evacuiren des Saftes an der Wasserluftpumpe vor Beginn der Versuche möglichst entfernt.

Presssaft aus kürzer und länger gewässerter Hefe.

Die schon früher auf Grund von Experimenten ausgesprochene Vermuthung, dass die Zymase aus den Zellen durch Wasser wohl kaum ausgezogen werden kann (s. Versuche 21, 22 und 23, diese Berichte 30, 2676), wird durch folgende Ergebnisse bestätigt. Frische Münchener untergährige Bierhefe, wie sie zur Presshefefabrication Anwendung findet, wurde direct aus der Brauerei entnommen, gesiebt und zweimal mit sehr viel Wasser geschlemmt, was im Ganzen etwa 2 Stunden dauerte; der Presssaft daraus diente für die Versuche 75 und 76. Andererseits wurde dieselbe Hefe ebenso behandelt, dann aber nochmals mit sehr viel Wasser 18 Stunden stehen gelassen, vom Wasser getrennt und auf Presssaft verarbeitet (Versuche 77 und 78). Ein Unterschied in der Gährwirkung beider Presssäfte ist nicht zu constatiren.

Tabelle XIII.

Je 20 ccm Saft, 8 g Saccharose, 2 pCt. $As_2O_3$ gelöst in wässriger $K_2CO_3$ (1 K auf 1 As). 14°.

| No. | Hefe | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 16 | 24 | 40 | 64 Kohlensäureverdrängung ohne | mit |
| 75 | 2 St. gewässert | 0.74 | 0.85 | 0.91 | 0.93 | 1.01 |
| 76 | | 0.70 | 0.81 | 0.87 | 0.89 | — |
| 77 | 20 St. gewässert | 0.70 | 0.84 | 0.88 | 0.91 | 0.98 |
| 78 | | 0.72 | 0.85 | 0.89 | 0.91 | — |

[1]) Diese Berichte 30, 2676.

Presssaft aus gewaschener und ungewaschener Bierhefe.

Für die Darstellung von Presshefe bestimmte Brauereihefe wurde bei den Versuchen 79—82 direct auf Presssaft verarbeitet, bei 83—86 erst nach 17 Stunden langem Auswaschen und Wässern. Bei der Hälfte der Versuche erfolgte Zusatz von 2 pCt. $As_2O_3$ (als $AsO_2K$). Das Auswaschen ist in den Versuchen ohne Arsenitzusatz von kaum bemerkbarem Einfluss, bei nachträglichem Arsenitzusatz merkwürdig förderlich.

Tabelle XIV.

Je 20 ccm Saft, 8 g Saccharose, 15°.

| No. | Hefe | $As_2O_3$ pCt. | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 16 | 40 | 64 Kohlendioxydverdrängung ohne | 64 Kohlendioxydverdrängung mit | 112 Kohlendioxydverdrängung ohne | 112 Kohlendioxydverdrängung mit |
| 79 | ungewaschen | — | 0.17 | 0.45 | 0.69 | — | 1.01 | 1.10 |
| 80 | | — | 0.17 | 0.44 | 0.68 | — | 1.03 | — |
| 81 | | 2 | 0.39 | 0.60 | — | 0.72 | — | — |
| 82 | | 2 | 0.40 | 0.58 | — | — | — | — |
| 83 | gewaschen | — | 0.20 | 0.51 | 0.77 | — | 1.32 | 1.34 |
| 84 | | — | 0.20 | 0.50 | 0.76 | — | 1.17 | — |
| 85 | | 2 | 1.00 | 1.13 | — | 1.25 | — | — |
| 86 | | 2 | 1.00 | 1.13 | — | — | — | — |

Tabelle XV. Zusatz von Essigsäure.

Je 20 ccm Saft, 8 g Saccharose, 8 ccm verd. Essigsäure, kein Arsenit, 15°.

| No. | Essigsäuregehalt | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 16 | 40 | 64 |
| 87 | (Controlle) | 0.15 | 0.40 | 0.55 |
| 88 | 0.06 pCt. | 0.11 | 0.32 | 0.50 |
| 89 | 0.13 pCt. | 0.09 | 0.28 | 0.42 |

Wirkung verschiedener Salzzusätze.

Darüber liegen vorläufig nur einige qualitative Versuche vor, welche zeigen, dass eine etwa 10-procentige Lösung von Rohrzucker in Presssaft auch bei Zusatz von 2.2 pCt. Ammoniumsulfat, oder Ammoniumnitrat, oder Ammoniumchlorid, oder Ammoniumazoimid nach 3 Stunden in starke Gährung geräth. Bei Ammoniumsulfat hindert selbst ein Zusatz von 6.7 pCt. nur wenig. Ganz anders verhält sich Ammoniumfluorid, von welchem schon 0.55 pCt. genügen, um die Gährung zu unterdrücken, wobei in der Flüssigkeit im Gegensatz zu den übrigen Salzen starke Trübung auftritt; dieses Verhalten

dürfte vielleicht bei Anwendung von Fluoriden in der Spiritusindustrie zu berücksichtigen sein.

Die geringe Schädlichkeit der Salze der Stickstoffwasserstoffsäure beweist von Neuem, dass es sich bei der Gährkraft des Presssaftes nicht um die Wirkung von niederen Organismen handelt, denn Natriumazoimid unterdrückt z. B. schon in Lösung von 0.1 pCt. das Wachsthum von Spross- und Schimmel-Pilzen[1]). Wir haben einige quantitative Versuche ausgeführt, um die Salze des Azoimids eventuell bei weiteren Gährversuchen als Antiseptica verwenden zu können.

Tabelle XVI. Wirkung von Natriumazoimid.

20 ccm Saft, 8 g Saccharose, 15°.

| No. | Natriumazoimid | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 16 | 24 | 40 | 64 |
| 90 | — | 0.32 | 0.47 | 0.75 | 1.12 |
| 91 | 0.36 pCt. | 0.27 | 0.37 | 0.64 | 0.94 |
| 92 | 0.71 » | 0.22 | 0.33 | 0.52 | 0.74 |

Zusatz von Toluol als Antisepticum.

Die Zugabe von Natriumarsenit zu gährendem Presssaft hat in manchen Fällen zu unregelmässigen Nebenwirkungen geführt, über die unten berichtet wird. Wir haben uns deshalb an seiner Stelle neuestens des Toluols bedient, welches z. B. von E. Fischer und P. Lindner häufig verwendet wurde; es ist ohne wesentlichen Einfluss auf die Wirkung des Presssaftes und besitzt, wie uns ein besonderer, hier nicht aufgeführter Controllversuch zeigte, genügende antiseptische Kraft.

Tabelle XVII. Toluol als Antisepticum.

Je 20 ccm Saft, 8 g Saccharose, 15°.

| No. | | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 16 | 24 | 40 | 64 Kohlensäureverdrängung ohne | mit |
| 93 | 1 pCt. Toluol | 0.40 | — | 0.86 | 1.05 | 1.17 |
| 94 | » » | 0.37 | — | 0.79 | 1.02 | — |
| 95 | ohne Zusatz | 0.31 | 0.48 | 0.74 | — | — |
| 96 | 1 pCt. Toluol | 0.26 | 0.43 | 0.71 | — | — |
| 97 | 2 pCt. $As_2O_3$ (als $AsO_2K$) | 0.89 | 1.00 | 1.03 | — | — |

[1]) O. Löw, diese Berichte **24**, 2947; A. Schattenfroh, Arch. f. Hyg. **27**, 231.

*Unregelmässige Wirkung von Arsenitzusatz.*

Die Anwendung von Kaliummetarsenit als Antisepticum hat uns vielfach sehr gute Dienste geleistet; allmählich aber sind wir auf einige Fälle gestossen, wo Zusatz von 2 pCt. dieser Substanz die Gährwirkung des Presssaftes völlig unterdrückte. Diesen merkwürdigen Einfluss können wir vorläufig nicht erklären, er verdient aber vielleicht umsomehr Interesse. Bisher ist eine solche unregelmässige Wirkung des Arsenits in folgenden Fällen constatirt:

1. Die Gährung von Glucose, Galactose und den complicirteren Zuckern, welche bei der Hydrolyse ausschliesslich Glucose liefern, nämlich von Maltose und Glykogen, mittels Presssaft wird durch Arsenitzusatz verhindert. Dagegen vergährt unter gleichen Umständen Saccharose, dann ein äquimolekulares Gemenge von Glucose und Fructose oder auch von Glucose und Saccharose sehr rasch, sodass also der Zusatz des zweiten Kohlenhydrats die ungünstige Wirkung des Arsenits auf die Glucose aufhebt. Auch Fructose vergährt bei Kaliummetarsenitzusatz beträchtlich langsamer, als ohne dasselbe; der Unterschied ist aber viel weniger gross, als bei den ersterwähnten Aldosen. Wir hielten daher eine Oxydationswirkung der letzteren auf die arsenige Säure für die Ursache des ganzen Phänomens; nachdem sich aber gezeigt hat, dass dabei etwa entstehendes arsensaures Salz die zellenfreie Gährung durchaus nicht unterdrückt, muss diese Vermuthung verworfen werden. — Zahlenbelege für Arsenitwirkung auf zellenfreie Glucosegährung u. s. w. sind in der folgenden Abhandlung enthalten (Tab. XX und XXI).

Tabelle XVIII. Einfluss von Monokaliumarsenat.

Je 20 ccm Presssaft, 8 g Saccharose, 12°.

| No. | | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 16 | 24 | 40 | 64 |
| 58 | ohne Zusatz | 0.16 | 0.24 | 0.42 | 0.73 |
| 54 | 2 pCt. $As_2O_3$ (als $AsO_2K$) | 0.35 | 0.37 | 0.38 | 0.40 |
| 98 | 2 pCt. $As_2O_5$ (als $AsO_4H_2K$) | 0.19 | 0.31 | 0.57 | 1.01 |

2. Eine Unterdrückung der Gährthätigkeit gegenüber Saccharose in Folge Arsenitzusatz tritt ein, falls die zur Herstellung des Presssaftes verwandte Münchener untergährige Bierhefe einige Tage bei 5—10° lagerte. Diese auffällige Thatsache ist durch zwei ausführliche Versuchsreihen (Tab. XIX) festgestellt. Wahrscheinlich muss die Unwirksamkeit des Presssaftes der Versuche 24 und 25 (Tabelle V, diese Berichte **30**, 2676) auf die gleiche, damals noch nicht vermuthete Ursache zurückgeführt werden.

Tabelle XIX. Presssaft aus gelagerter Hefe und Arsenit.

Je 20 ccm Presssaft, 8 g Saccharose, 15°.

| No. | Hefe | $As_2O_3$ (als $AsO_2K$) | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 16 | 40 | 64 Kohlensäureverdrängung ohne | 64 Kohlensäureverdrängung mit |
| 99 | frisch auf Presssaft verarbeitet | — | 0.24 | 0.57 | 0.85 | — |
| 100 | | — | 0.25 | 0.57 | 0.86 | — |
| 101 | | 2 pCt. | 0.87 | 0.95 | 0.96 | 1.05 |
| 102 | | 2 pCt. | 0.87 | 0.95 | 0.98 | — |
| 103a | nach 4 Tagen Lagern bei 5—10° verarbeitet | — | 0.30 | 0.70 | 1.04 | — |
| 104a | | — | 0.30 | 0.71 | 1.05 | — |
| 103b | | 2 pCt. | 0 | 0 | 0 | 0.006 |
| 104b | | 2 pCt. | 0 | 0 | 0 | — |
| 83 | frisch auf Presssaft verarbeitet | — | 0.20 | 0.51 | 0.77 | — |
| 84 | | — | 0.20 | 0.50 | 0.76 | — |
| 85 | | 2 pCt. | 1.00 | 1.13 | — | 1.25 |
| 86 | | 2 pCt. | 1.00 | 1.13 | — | — |
| 105 | nach 8 Tagen Lagern bei 7—10° verarbeitet | — | 0.17 | 0.37 | 0.43 | 0.50 |
| 106 | | — | 0.11 | 0.35 | 0.42 | — |
| 107 | | 2 pCt. | 0 | 0 | 0 | 0.003 |
| 108 | | 2 pCt. | 0 | 0 | 0 | — |

3. In ähnlicher Weise scheint Arsenitzusatz die zellenfreie Gährung von Saccharose durch längere Zeit dialysirten Presssaft und durch mit Wasser verdünnten Presssaft zu unterdrücken; es liegen darüber vorläufig aber nur wenige Versuche vor.

## 183. Eduard Buchner und Rudolf Rapp: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

[6. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. April.)

### Presssaft und verschiedene Kohlenhydrate.

Im Folgenden soll die Einwirkung von untergährigem Bierhefepresssaft auf die wichtigsten natürlichen Zucker beschrieben werden. Das Resultat ist kurz dieses: Maltose, Saccharose, *d*-Glucose und *d*-Fructose werden gleich rasch vergohren, Raffinose langsamer, noch träger *d*-Galactose und Glycogen; gährungsunfähig sind für Bierhefepress-

saft Lactose und *l*-Arabinose[1]). Die Hydrolyse von Maltose und Rohrzucker zu Monosacchariden führt demnach keine Verzögerung herbei. Auffallend erscheint, dass Glucose und Fructose trotz ihres verschiedenen optischen Drehungsvermögens gleich rasch vergähren; sie gehören aber allerdings auch zur selben genetischen Reihe und unterscheiden sich stereochemisch nur durch die Activität beziehungsweise Symmetrie des zweiten Kohlenstoffatoms in der Kette[2]). Bekanntlich vergähren ferner lebende Hefezellen Trauben- und Frucht-Zucker nicht mit derselben Schnelligkeit, und eine gährende Invertzuckerlösung wird allmählich links drehend, weil die Fructose langsamer verschwindet; Presssaft wirkt aber gleichmässig auf beide Zucker[3]). Vielleicht deutet dieser Unterschied darauf hin, dass Glucose rascher durch die Zellmembran diffundirt, als Fructose und dadurch schneller mit der Zymase der lebenden Zellen in Berührung kommt. Galactose wird von Presssaft viel langsamer vergohren als Glucose; ebenso verhalten sich auch die lebenden Hefezellen[4]). Raffinose erleidet anfangs rasche, später langsame Gährung (s. Versuch 159, Tab. XXV); offenbar macht die Hydrolyse in Fructose, Glucose und Galactose keine Schwierigkeiten; später wird dann wohl die geringe Gährfähigkeit der Galactose bemerkbar. Die Vergährung von Glykogen durch Presssaft steht im Gegensatz zum Verhalten der lebenden Bierpresshefe, wie schon früher erwähnt[5]). Lactose und Arabinose werden weder durch Presssaft noch durch lebende Bierhefezellen vergohren. Alle diese Zucker sind bei Kaliummetarsenitzusatz, wobei die für dieses charakteristischen Unregelmässigkeiten auftreten (s. d. vorhergehende Abhandlung), bei Toluolzusatz und ohne jedes Antisepticum geprüft; ferner in 13-procentiger und, wo die Löslichkeitsverhältnisse dies zulassen, in 28-procentiger Lösung. Bei den Versuchen der Tabellen XXI—XXV sind die Zuckerzusätze so berechnet, dass im Presssaft gleichviel Moleküle $C_6H_{12}O_6$ vorhanden waren, also unter Berücksichtigung der Anhydridbildung resp. des Krystallwassers; der Presssaft wurde dabei vor der Verwendung oftmals evacuirt, um die gelöste Kohlensäure möglichst zu entfernen.

Nach einigen Vorversuchen scheint Hefepresssaft auch auf Kartoffelstärke, wenngleich recht langsam, unter Kohlensäureentwicke-

[1]) Bei Arabinose und Glycogen kamen Präparate von E. Merck zur Verwendung, bei Lactose der gewöhnliche Milchzucker, bei Saccharose Krystallzucker des Handels; die übrigen Zucker sind sämmtlich von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

[2]) E. Fischer, diese Berichte **24**, 2685.

[3]) Vergl. die Bemerkungen von M. E. Duclaux, Annales Institut Pasteur **11** (1897), 349.

[4]) E. Fischer und H. Thierfelder, diese Berichte **27**, 2031.

[5]) Diese Berichte **31**, 214.

lung einzuwirken. Wir beabsichtigen, dies noch genauer zu prüfen und auch sogenannte lösliche Stärke in Untersuchung zu ziehen.

Tabelle XX. 27-procentige Zuckerlösung und Arsenit.

40 bezw. 20 ccm Saft; 16 bezw. 8 g Zucker; 2 pCt. $As_2O_3$, gelöst in überschüssiger Pottasche bezw. 1 $K_2CO_3$ auf 1 $As_2O_3$.

| No. | Datum | Press-saft ccm | Zucker | 2 pCt. $As_2O_3$ mit | Temp. | Kohlendioxyd in g nach Stunden 16 | 24 | 40 | 64 Kohlensäure-verdrängung ohne | mit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 109 | 22. XII. | 40 | Saccharose | über- | | 1.01 | 1.05 | 1.06 | — | — |
| 110 | | » | Glucose | schüss. | 22° | 0.01 | 0.02 | 0.02 | — | — |
| 111 | | » | Fructose | $K_2CO_3$ | | 0.06 | 0.08 | 0.09 | — | — |
| 112 | 25. X. | » | Saccharose | | | 0.98 | 1.17 | 1.29 | 1.32 | 1.41 |
| 113 | | » | Glucose | » | 13° | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.03 |
| 114 | | » | Fructose | | | 0.10 | 0.22 | 0.39 | 0.45 | 0.54 |
| 115 | 28. XII. | » | 16 g Saccharose | | | 1.04 | 1.11 | 1.15 | — | — |
| 116 | | » | 8 g Glucose + 8 g Fructose | » | 13° | 1.04 | 1.10 | 1.12 | — | — |
| 117 | | » | 16 g Glucose | | | 0 | 0 | 0 | — | — |
| 118 | 30. XII. | 20 | Saccharose | 1 $K_2CO_3$ auf 1 $As_2O_3$ | 13° | 0.72 | 0.80 | 0.82 | — | — |
| 119 | | » | Glucose | | | 0.00 | 0.01 | 0.01 | — | — |

Tabelle XXI. Etwa 12-procentige Zuckerlösung und Arsenit.

20 ccm Saft, 2 pCt. $As_2O_3$, gelöst in überschüssiger Pottasche bezw. 1 $As_2O_3$ auf 1 $K_2CO_3$, 12—13.5°.

| No. | Datum | Zucker Art | Zusatz in g | 2 pCt. $As_2O_3$ mit | Kohlendioxyd in g nach Stunden 8 | 16 | 40 Kohlensäure-verdrängung ohne | mit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 120 | 28. XII. | Saccharose | 4 | über- | — | 1.34 | 1.37 | — |
| 121 | | Glucose | 4 | schüss. $K_2CO_3$ | — | 0 | 0 | — |
| 122 | 26. III. | Saccharose | 2.8 | | 1.04 | 1.15 | 1.18 | 1.28 |
| 123 | | Glucose | 3.0 | | 0 | 0 | 0.01 | 0.02 |
| 124 | | Fructose | 3.0 | | 0.61 | 0.70 | 0.73 | 0.77 |
| 125 | | Glucose + Fructose | 1.5 + 1.5 | 1 $K_2CO_3$ auf 1 $As_2O_3$ | 1.09 | 1.19 | 1.21 | 1.31 |
| 126 | | Glucose + Saccharose | 1.5 + 1.4 | | 1.10 | 1.19 | 1.21 | 1.30 |
| 127 | | Galactose | 3.0 | | 0 | 0 | 0.02 | 0.04 |
| 128 | | Maltose | 3.0 | | 0 | 0 | 0 | — |
| 129 | | Lactose | 3.0 | | 0 | 0 | 0 | — |
| 130 | | Raffinose | 3.2 | | 0.59 | 0.66 | 0.69 | 0.79 |
| 131 | | Glycogen | 2.8 | | 0 | 0 | 0 | — |

Tabelle XXII. Etwa 28-procentige Zuckerlösung und Toluol.

Je 20 ccm Saft; 0.2 ccm Toluol, 13—13.5°.

| No. | Datum | Zucker | | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Art | Zusatz in g | 8 | 16 | 40 | 64 | 88 |
| 132 | 26. III. | Glucose | 8.0 | 0.09 | 0.20 | 0.50 | 0.65 | 0.70 |
| 133 | | Fructose | 8.0 | 0.11 | 0.22 | 0.56 | 0.77 | 0.82 |
| 134 | | Saccharose | 7.6 | 0.10 | 0.20 | 0.49 | 0.67 | 0.75 |
| 135 | | Glucose + + Fructose | 4.0 + 4.0 | 0.09 | 0.20 | 0.51 | 0.70 | 0.76 |

Tabelle XXIII. Etwa 13-procentige Zuckerlösung und Toluol.

Je 20 ccm Saft; 0.2 ccm Toluol, 14—15°.

| No. | Datum | Zucker | | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Art | Zusatz in g | 16 | 24 | 40 |
| 136 | 29. III. | Glucose | 3.0 | 0.40 | 0.61 | 0.70 |
| 137 | | Fructose | 3.0 | 0.46 | 0.64 | 0.70 |
| 138 | | Galactose | 3.0 | 0.08 | 0.11 | 0.12 |
| 139 | | Saccharose | 2.8 | 0.43 | 0.59 | 0.66 |
| 140 | | Maltose | 3.0 | 0.54 | 0.60 | 0.69 |
| 141 | | Lactose | 3.0 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 142 | | Raffinose | 3.1 | 0.27 | 0.33 | 0.40 |
| 143 | | Glycogen | 2.8 | 0.12 | 0.20 | 0.29 |
| 144 | 31. III. | Arabinose | 3.0 | 0.03 | — | 0.05 |

Tabelle XXIV. Etwa 28-procentige Zuckerlösung ohne Antisepticum.

Je 20 ccm Saft; 12—15°. Presssaft vorher mit Kieselguhr geschüttelt und durch Papier filtrirt.

| No. | Datum | Zucker | | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Art | Zusatz in g | 16 | 24 | 40 | 88 Kohlensäure-verdrängung ohne | 88 Kohlensäure-verdrängung mit |
| 145 | 30. XII. | Glucose | 8.0 | 0.17 | 0.26 | 0.44 | — | — |
| 146 | | Fructose | 8.0 | 0.20 | 0.30 | 0.48 | — | — |
| 53 | | Saccharose | 8.0 | 0.17 | 0.26 | 0.42 | — | — |
| 147 | | Glucose + + Fructose | 4.0 + 4.0 | 0.19 | 0.29 | 0.48 | — | — |
| 148 | 31. III. | Glucose | 8.0 | 0.27 | — | 0.65 | 0.94 | — |
| 149 | | Fructose | 8.0 | 0.31 | — | 0.72 | 1.04 | 1.12 |
| 150 | | Saccharose | 7.6 | 0.26 | — | 0.62 | 0.92 | 1.04 |
| 151 | | Maltose | 8.0 | 0.31 | — | 0.71 | 1.04 | — |

Tabelle XXV. Etwa 13-procentige Zuckerlösung ohne Antisepticum.

Je 20 ccm Saft; 15°. Datum: 4. April. Der Presssaft wurde vorher durch ein steriles Berkefeld-Kieselguhrfilter gesaugt und mehrmals evacuirt. Die Lactose war nicht ganz vollständig gelöst. Bei den Versuchen 153, 154, 156 und 157 fand innerhalb der 5. und 9. Stunde ziemlich gleichmässige Kohlensäureentwickelung statt.

| No. | Zucker | | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Art | Zusatz in g | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 24 | 48 Kohlensäureverdrängung ohne | mit |
| 152 | Arabinose | 3.0 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.08 |
| 153 | Glucose | 3.0 | 0.06 | 0.14 | 0.20 | 0.24 | 0.28 | 0.33 | 0.65 | 0.72 | — |
| 154 | Fructose | 3.0 | 0.07 | 0.13 | 0.18 | 0.23 | 0.26 | 0.31 | 0.66 | 0.73 | — |
| 155 | Galactose | 3.0 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.07 | 0.10 | 0.13 | — |
| 156 | Saccharose | 2.8 | 0.08 | 0.16 | 0.21 | 0.26 | 0.31 | 0.36 | 0.66 | 0.72 | 0.77 |
| 157 | Maltose | 3.0 | 0.09 | 0.17 | 0.22 | 0.27 | 0.31 | 0.36 | 0.66 | 0.72 | — |
| 158 | Lactose | 3.0 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | — |
| 159 | Raffinose | 3.2 | 0.08 | 0.15 | 0.19 | 0.22 | 0.27 | 0.30 | 0.41 | 0.48 | — |
| 160 | Glycogen | 2.8 | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.08 | 0.19 | 0.23 | 0.32 |

Tübingen und München, den 23. April 1898.

## 184. W. Autenrieth und O. Hildebrand: Ueber die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung der Phenole.

[Mittheilung aus der medic. Abtheilung des chem. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. April.)

Wie der Eine von uns [1]) vor Kurzem gezeigt hat, lassen sich einwerthige Phenole und deren Substitutionsproducte leicht »phosphoryliren«, wenn man ihre Lösung in 10-procentiger Natronlauge mit etwas mehr, als der berechneten Menge Phosphoroxychlorid schüttelt; hierbei werden immer zwei, meist gut krystallisirende Phosphorsäureabkömmlinge erhalten, nämlich der betreffende neutrale Phosphorsäurephenylester, $OP(OR)_3$, und die entsprechende diphenylirte Phosphorsäure, $OP(OR)_2OH$. Diese Methode der Phosphorylirung hat vor dem Verfahren, welches Scrugham [2]), G. Jacobsen [3]), Kreysler [4]) und Andere benutzt haben, den grossen Vorzug, dass sie in

[1]) Diese Berichte **30**, 2369.
[2]) Ann. d. Chem. **92**, 316.
[3]) Diese Berichte **8**, 1519.
[4]) Diese Berichte **18**, 1710.

der Kälte und noch bei sehr starker Verdünnung der Phenollösung verwendbar ist; die Phosphorylirung kann demnach auch bei solchen Phenolderivaten in Anwendung kommen, welche nicht mit so energisch wirkenden Agentien, wie Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid sind, viele Stunden erhitzt werden können, ohne dass sie weitergehende Zersetzung erleiden. — Es hat sich bei diesen Versuchen ergeben, dass das Princip der Schotten-Baumann'schen Benzoylirungsmethode in alkalischer Lösung auch auf andere Säurechloride übertragbar ist.

Zu den Substanzen, mit welchen bisher nur wenige Versuche angestellt worden sind, gehört ohne Zweifel das Phosphorsulfochlorid, $SPCl_3$. Obgleich dasselbe nach seiner Zusammensetzung als ein Analogon des Phosphoroxychlorids anzusehen ist, unterscheidet es sich doch in seinem chemischen Verhalten sehr wesentlich von diesem. Chemisch reines Phosphorsulfochlorid wird von kaltem Wasser nicht, von kochendem Wasser nur in Spuren zerlegt; ja es kann fast unzersetzt mit Wasserdämpfen überdestillirt werden; wässrige Alkalien wirken auf dasselbe in der Kälte so gut wie nicht ein; erst durch kochende Kali- und Natron-Lauge wird es langsam gelöst. Die Chloratome im Phosphorsulfochlorid sind demnach bei weitem nicht so beweglich und so leicht eines Austausches fähig wie die im Phosphoroxychlorid. Ueber Versuche mit Phosphorsulfochlorid finden sich in der Literatur nur wenige Angaben vor.

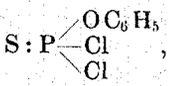
Schwarze [1]) hat durch mehrstündiges Kochen von Phenol und Phosphorsulfochlorid unter Rückfluss das Triphenylsulfophosphat, $SP(OC_6H_5)_3$, erhalten. Anschütz und Emery [2]) haben durch Erhitzen von Phenol und Phosphorsulfochlorid auf 170° die beiden Chloride $SP(OC_6H_5)_2Cl$ und $SP(OC_6H_5)Cl_2$ darzustellen versucht, aber dieselben hierbei nicht erhalten. »Unter diesen Versuchsbedingungen«, schreiben die beiden Autoren, »dürfte man nach Analogie der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol die Entstehung der Verbindungen $SP(OC_6H_5)Cl_2$ und $SP(OC_6H_5)_2Cl$ erwarten. Bei verschiedenen Versuchen konnten wir keine Spur der letzteren Verbindungen in der Reactionsmasse nachweisen, es entstand ausschliesslich der neutrale Ester der Thiophosphorsäure, $SP(OC_6H_5)_3$«.

Weitere Versuche mit Phosphorsulfochlorid und Phenolen sind nicht ausgeführt worden. Es schien uns daher von Interesse zu sein, das Verhalten des Phosphorsulfochlorids gegen die alkalische Lösung der Phenole kennen zu lernen. Da das Phosphorsulfochlorid gegen fixe Alkalien in der Kälte so beständig ist, war von vornherein zu erwarten, dass es mit den Phenolen in alkalischer Lösung wohl

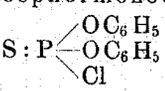
[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] **10**, 233.
[2]) Ann. d. Chem. **253**, 117.

anders reagiren würde, als das Phosphoroxychlorid. Die von uns angeführten Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt.

Die Reaction zwischen Phosphorsulfochlorid und den Phenolen in alkalischer Lösung verläuft ziemlich complicirt, sodass eine ganze Reihe von Versuchen nothwendig war, bis der Verlauf der Reaction richtig erkannt und folgendes Verfahren aufgefunden war, nach welchem man die einzelnen Producte der Reaction gut trennen und auch leicht rein abscheiden kann. — Schüttelt man eine Auflösung von Phenol in 10-procentiger Natronlauge mit Phosphorsulfochlorid, im Verhältniss von 2—3 Molekülen des ersteren zu 1 Mol. des letzteren, längere Zeit tüchtig durch, ohne zu erwärmen, so verschwindet allmählich der Geruch nach Phosphorsulfochlorid, und am Boden der Flasche scheidet sich ein farbloses, dickes Oel ab. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus Monophenoxysulfophosphordichlorid,



und Diphenoxylsulfophosphormonochlorid,



also aus denjenigen Stoffen, die man nach den Versuchen von Anschütz und Emery (l. c.) durch directes Erhitzen von Phenol und Phosphorsulfochlorid nicht erhalten kann. Durch Destillation unter vermindertem Druck lassen sich die beiden Chloride leicht von einander trennen. Das Dichlorid geht hierbei als eine farblose, constant siedende Flüssigkeit über, während das viel höher siedende Monochlorid im Destillationsrückstande bleibt, der beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. — Die Ausbeute an den beiden Chloriden ist eine recht befriedigende; bei verschiedenen Versuchen, auch mit anderen Phenolen, verlief die Reaction nahezu quantitativ. Der neutrale Ester, $SP(OC_6H_5)_3$, entstand hierbei auch bei Gegenwart von sehr viel Phenol nicht. — Lässt man aber Phosphorsulfochlorid auf eine kochend heisse Lösung der Carbolsäure in 10—20-procentiger Natronlauge so einwirken, dass man längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann entsteht fast ausschliesslich Triphenylsulfophosphat.

Als viertes Product der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die alkalische Lösung des Phenols entsteht die Diphenylsulfophosphorsäure, $SP(OC_6H_5)_2.OH$, deren Natriumsalz sich in der wässrigen Flüssigkeit des Reactionsproductes vorfindet. Die freie Säure wurde als ein kaum gefärbtes Oel erhalten, das selbst in einer Kältemischung bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Das Diphenoxylsulfophosphorchlorid und das Monophenoxylsulfophosphordichlorid zeichnen sich durch grosse Beständigkeit gegen Wasser, Säuren und wässrige Alkalien aus; sie können längere Zeit mit verdünnter Kali- oder Natron-Lauge, sowie mit Salzsäure gekocht werden, ohne dass Spaltung eintritt. In dieser Hinsicht gleichen dieselben mehr den Chloriden der Alkoholradicale, als den Säurechloriden. Durch alkoholische Kalilauge werden die Chloride verhältnissmässig leicht gespalten; aus dem Monochlorid entsteht die Diphenylsulfophosphorsäure, aus dem Dichlorid die Monophenylsulfophosphorsäure, $SP(OC_6H_5)(OH)_2$.

Die beiden Chloride reagiren ferner leicht mit Ammoniak, primären und secundären Aminen, wobei meistens sehr schön krystallisirende Stoffe erhalten werden. Mit Ammoniak entsteht aus dem Monochlorid das Diphenoxylsulfophosphoramid,

$$S:P\begin{cases}OC_6O_5\\OC_6H_5,\\NH_2\end{cases}$$

mit Anilin, bei Gegenwart von Natronlauge, das Diphenoxylsulfophosphoranilid,

$$S:P\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{cases}.$$

Eine interessante und sehr reactionsfähige Substanz ist das Monophenoxylsulfophosphordichlorid; mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in der Kälte behandelt, erstarrt es alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse, die aus dem Monophenoxylsulfophosphordiamid,

$$S:P\begin{cases}OC_6H_5\\NH_2\\NH_2\end{cases},$$

besteht.

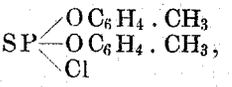
Erhitzt man aber das Dichlorid mit viel überschüssigem wässrigem Ammoniak, so geht Alles in Lösung, und nach dem Ansäuern kann man dann mit Aether die gebildete Monophenoxylsulfophosphaminsäure,

$$S:P\begin{cases}OC_6H_5\\OH\\NH_2\end{cases},$$

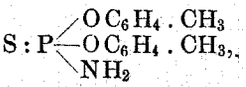
ausschütteln; dieselbe krystallisirt aus Aether-Benzollösung in feinen Nadeln. Durch längeres Kochen mit Wasser wird die Säure vollständig zersetzt und zwar in Schwefelwasserstoff, Phenol und saures phosphorsaures Natrium.

Um zu sehen, ob die Reaction zwischen Phosphorsulfochlorid und Phenolen in alkalischer Lösung einer allgemeinen Anwen-

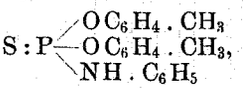
dung fähig ist, wurden noch *p*-Kresol, *p*-Chlorphenol, β- und α-Naphtol in den Kreis der Untersuchung gezogen. Hierbei wurde gefunden, dass das *p*-Kresol in alkalischer Lösung ebenfalls leicht reagirt; als Hauptproduct der Reaction entsteht jeweils das Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid,



gleichgültig, ob man die Reaction in der Kälte oder Wärme ausführt. Dieses Chlorid krystallisirt schön und ist, wie sein niedrigeres Homologe, gegen Wasser, verdünnte Alkalien und Säuren recht beständig. Mit starkem wässrigem Ammoniak wurde aus demselben das Di-*p*-kresoxylsulfophosphoramid,



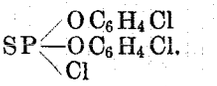
und mit Anilin das entsprechende Anilid,



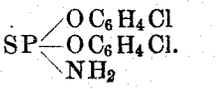
dargestellt.

Das Triderivat, $SP(OC_7H_7)_3$, konnte bis jetzt nicht erhalten werden. — In der wässrig-alkalischen Flüssigkeit des Reactionsproductes wurde die *p*-Kresylsulfophosphorsäure, $SP(OC_7H_7)(OH)_2$, nachgewiesen.

Von den halogensubstituirten Phenolen wurde das *p*-Chlorphenol in alkalischer Lösung mit Phosphorsulfochlorid behandelt; dasselbe reagirt hierbei sehr leicht und zwar schon in der Kälte. Aus dem Reactionsproduct konnten zwei schön krystallisirende Stoffe gewonnen werden, nämlich der neutrale Ester, das Tri-*p*-Chlorphenylsulfophosphat, $SP(OC_6H_4Cl)_3$, und das Di-*p*-Chlorphenylsulfophosphorchlorid,



Aus dem letzteren erhält man schon in der Kälte das zugehörige Amid,



β-Naphtol tritt in alkalischer Lösung ebenfalls leicht in Reaction mit dem Phosphorsulfochlorid; unter beträchtlicher Erwärmung schied sich hierbei eine harzartige Masse aus, die weder beim Umkrystallisiren aus Alkohol, noch aus einem anderen Lösungsmittel einheitliche Krystalle lieferte. Uebergiesst man aber diese Masse mit starkem

Ammoniak und digerirt einige Zeit auf dem Wasserbade, so wird sie alsbald fest und bröcklig und es lassen sich daraus durch fractionirte Krystallisation aus einer Mischung von Aceton und Alkohol das Di-$\beta$-naphtoxylsulfophosphoramid, $SP(OC_{10}H_7)_2 . NH_2$, und das Mono-$\beta$-naphtoxylsulfophosphordiamid, $SP(OC_{10}H_7)(NH_2)_2$, abscheiden. Das ursprüngliche Reactionsproduct hat somit aus dem Di-$\beta$-naphtoxylsulfophosphorchlorid, $SP(OC_{10}H_7)_2Cl$, und dem Mono-$\beta$-naphtoxylsulfophosphordichlorid, $SP(OC_{10}H_7)Cl_2$, bestanden.

Die sämmtlichen untersuchten Phenole reagiren auch noch in starker Verdünnung (1 pCt.), wenn sie in alkalischer Lösung vorliegen, mit dem Phosphorsulfochlorid. Besonders bemerkenswerth ist hierbei, dass das Phosphorsulfochlorid weder in der Kälte, noch beim Erwärmen mit der wässrigen Lösung der Phenole in Reaction tritt; die verdünnte Natronlauge, im Ueberschuss zugegen, ist für das Gelingen der Reaction unbedingt erforderlich; sie dient ohne Zweifel dazu, die bei der Reaction frei werdende Salzsäure zu binden.

Das Ergebniss unserer Untersuchung können wir in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Phosphorsulfochlorid reagirt mit einwerthigen Phenolen und deren Substitutionsproducten, wenn sie in wässrig-alkalischer Lösung vorliegen, leicht und meist schon in der Kälte; es entstehen Substanzen von den allgemeinen Formeln $SP(OR)_3$, $SP(OR)_2Cl$, $SP(OR)Cl_2$, worin R einen aromatischen Rest bedeuten soll. Diese Stoffe sind in Alkali unlöslich und scheiden sich bei der Reaction sofort aus; ausserdem erhält man Säuren von der Zusammensetzung $SP(OR_2)OH$, die sich als Natriumsalze in der wässrigen Flüssigkeit vorfinden. Nicht in allen Fällen sind sämmtliche 4 Derivate erhalten worden.

2. Phosphorsulfochlorid ist als ein Reagens auf einwerthige Phenole und deren einfache Abkömmlinge anzusehen; mit Hülfe desselben kann man die anorganischen Radicale $(SP)'''$, $(SPCl)''$ und $(SPCl_2)'$ in das Molekül der Phenole einführen.

3. Die disubstituirten Sulfophosphormonochloride, $SP(OR)_2Cl$, krystallisiren gut und sind gegen Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren sehr beständig; mit Ammoniak, primären und secundären Aminen, sowie mit Phenylhydrazin reagiren sie leicht, indem hierbei das Chlor gegen $NH_2$, NHR, $N(R)_2$ bezw. $NH . NH . C_6H_5$ ausgetauscht wird.

4. Die monosubstituirten Sulfophosphordichloride, $SP(OR)Cl_2$, reagiren ebenfalls leicht mit Ammoniak (kalt). Anilin und Phenylhydrazin unter Bildung der entsprechenden Diamide, Dianilide, Dihydrazide.

Mit heissem Ammoniak erhält man aus den Dichloriden Phosphoraminsäuren, $SP(OR)(NH_2).OH$, bezw. deren Ammoniumsalze.

## Experimenteller Theil.

### Ueber die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung des Phenols.

#### Triphenylsulfophosphat, $SP(OC_6H_5)_3$.

Will man ein Triphenylsulfophosphat erhalten, das frei von Diphenoxylsulfophosphorchlorid ist, so löst man krystallisirtes Phenol in 15—20-procentiger wässriger Natronlauge auf, fügt die berechnete Menge Phosphorsulfochlorid hinzu und erwärmt diese Mischung unter kräftigem Umschütteln etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Von Zeit zu Zeit ist die Reaction der Flüssigkeit zu bestimmen, welche während der ganzen Operation eine stark-alkalische sein muss. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein dickes Oel aus, welches in einer Kältemischung grösstentheils erstarrt. Dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt; durch wiederholtes Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle wird dann das Triphenylsulfophosphat leicht rein erhalten.

$C_{18}H_{15}PSO_3$. Ber. C 63.15, H 4.38, P 9.06, S 9.35.
Gef. » 63.49, » 4.82, » 9.32, » 9.32.

Das Triphenylsulfophosphat krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, die bei 53° schmelzen; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton ziemlich leicht löslich. Von wässrigen Alkalien wird es selbst bei längerem Kochen kaum angegriffen, von heisser alkoholischer Kalilauge aber ziemlich leicht verseift. Nimmt man hierbei auf 1 Mol. Triphenylsulfophosphat genau 1 Mol. Aetznatron, so erhält man nach dem weiter unten angegebenen Verfahren mit fast theoretischer Ausbeute die Diphenylsulfophosphorsäure, $SP(OC_6H_5)_2.OH$.

Diphenoxylsulfophosphorchlorid, $S:P\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\\Cl\end{matrix}$,

wird stets neben dem Phenoxylsulfophosphordichlorid, $SP(OC_6H_5)Cl_2$, erhalten, wenn man in die gut gekühlte Lösung des Phenols in überschüssiger 10-procentiger Natronlauge das Phosphorsulfochlorid in berechneter Menge auf einmal zugiebt und zwar im Verhältniss von 3 Mol. Phenol auf 2 Mol. Phosphorsulfochlorid. Das Gemisch muss tüchtig geschüttelt und gut gekühlt werden, sodass die Temperatur desselben nicht über 50° steigt. Die Reaction der Flüssigkeit muss stets alkalisch bleiben; falls dies nicht der Fall ist, so hat man noch Natronlauge zuzusetzen. Erst gegen das Ende der Reaction muss zur Beseitigung der letzten Spuren des Phosphorsulfo-

chlorids noch kurze Zeit auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt werden. Nach dem Erkalten wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium gut getrocknet; dann wird der Aether abdestillirt und der Rückstand unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen. Hierbei geht zuerst etwas Phosphorsulfochlorid über, das sich der Reaction entzogen hatte, dann unter einem Druck von 16 mm bei 132° innerer Temperatur und 153° Oelbadtemperatur, constant siedend, das Phenoxylsulfophosphordichlorid; dieses kann man bis auf den letzten Tropfen abdestilliren. Der Rückstand, der bei dieser Destillation bleibt, siedet erheblich höher als das »Dichlorid« und erstarrt beim Erkalten, besonders beim Umrühren vollständig zu einer weissen krystallinischen Masse, die im Wesentlichen aus Diphenoxylsulfophosphorchlorid besteht. Einmaliges Umkrystallisiren derselben aus Alkohol genügt meist, um dieses Chlorid rein zu erhalten. Die Ausbeute an den beiden Chloriden ist fast immer eine recht gute; in der Regel erhält man etwa $^2/_3$ »Dichlorid« und $^1/_3$ »Monochlorid«.

$C_{12}H_{10}PSO_2Cl$. Ber. C 50.61, H 3.51, S 11.24, P 10.89.
Gef. » 51.08, » 3.86, » 10.93, » 10.93.

Das Diphenoxylsulfophosphorchlorid wird aus Alkohol in schön ausgebildeten Krystallen erhalten, häufig in Zwillingskrystallen, die vergleichbar sind mit jenen des Gypses; es schmilzt bei 66—67°, ist in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol und Chloroform ziemlich leicht löslich. Gegen Wasser, concentrirte kalte Salzsäure, sowie gegen wässrige, selbst kochende Alkalien ist es sehr beständig. Das Chlorid kann mit Wasser längere Zeit auf 150° erhitzt werden, ohne dass Verseifung eintritt. Concentrirte Salzsäure wirkt bei tagelangem Stehen auf dasselbe nicht ein. Durch alkoholische Natronlauge wird es freilich verhältnissmässig leicht gespalten; nimmt man die richtigen Aequivalentverhältnisse, so erhält man hierbei leicht die Diphenylsulfophosphorsäure, $SP(OC_6H_5)_2OH$. Beim Behandeln mit starkem, wässrigem Ammoniak entsteht unter Austausch des Chlors gegen Amid das

Diphenoxylsulfophosphoramid, $S:P\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\NH_2\end{cases}$.

Man muss zu dem Zweck das Chlorid mit dem concentrirten Ammoniak längere Zeit unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmen und kann dann an dem Aggregatzustand des Productes bei bestimmter Temperatur leicht ersehen, ob die Umwandlung des Chlorides in das Amid beendigt ist. Das Diphenoxylsulfophosphorchlorid schmilzt nämlich bei 66°, also unter heissem Wasser, das zugehörige Amid hingegen erst bei 115°. Wenn somit bei 80—85° in der ammoniakalischen Flüssigkeit keine Oeltropfen mehr zu sehen sind, wohl

aber eine weisse, bröcklige, feste Masse, so ist die Reaction beendigt und alles Chlorid ist in das zugehörige Amid übergeführt. Zur Reinigung des letzteren wird die abfiltrirte Masse mit Wasser gut ausgewaschen, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man das Diphenoxylsulfophosphoramid in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115° schmelzen.

$C_{12}H_{12}PSNO_2$. Ber. N 5.28, P 11.69, S 12.07.
Gef. » 5.11, » 11.00, » 11.98.

Das Amid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in kleinen Blättchen; von Alkohol, Aether und Chloroform wird es reichlich aufgenommen.

Diphenoxylsulfophosphoranilid, $S:P\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$.

Das Diphenoxylsulfophosphorchlorid reagirt bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Natronlauge mit Anilin gerade so leicht wie das Benzoylchlorid; ein Beweis, dass das Princip der Schotten-Baumann'schen Reaction auch auf andere Chloride übertragen werden kann. In gleicher Weise hat schon früher W. Autenrieth aus den stereoisomeren Chloriden der beiden $\beta$-Chlorcrotonsäuren die entsprechenden Anilide erhalten.

Zur Darstellung des Anilids suspendirt man ziemlich viel Anilin in 10-procentiger Natronlauge, fügt das Diphenoxylsulfophosphorchlorid zu und digerirt unter häufigem Umschütteln einige Zeit auf dem Wasserbad. Wenn man in einer abfiltrirten Probe der wässrigen Flüssigkeit Chlor reichlich nachweisen kann, so ist die Reaction beendigt. Man zieht dann mit Aether aus, schüttelt zur Entfernung des stets beigemengten Anilins die Aetherlösung mit verdünnter Salzsäure gut aus und lässt die erstere eindunsten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des erhaltenen Aetherrückstandes aus Alkohol erhält man das Diphenoxylsulfophosphoranilid in feinen Prismen vom Schmp. 92°.

$C_{18}H_{16}NPSO_2$. Ber. C 63.34, H 4.69, N 4.10.
Gef. » 63.72, » 4.83, » 4.40.

Das Anilid ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether; gegen wässrige Alkalien und Mineralsäuren ist es recht beständig.

Diphenoxylsulfophosphordiäthylamid, $S:P\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\N(C_2H_5)_2\end{cases}$.

Auch secundäre Aminbasen reagiren mit dem »Monochlorid«, wie der Versuch mit Diäthylamin gezeigt hat, ziemlich leicht. — Bringt man die berechnete Menge Diäthylamin in die ätherische Lösung

des Chlorids, so scheidet sich sofort unter starker Erwärmung salzsaures Diäthylamin aus. Nach einigem Stehen filtrirt man den Niederschlag ab, verdunstet das Filtrat und krystallisirt den Aetherrückstand aus Alkohol um; hierbei wird das Diäthylamid in glänzenden Prismen erhalten.

$C_{16}H_{20}NPSO_2$. Ber. N 4.34. Gef. N 4.71.

Das Diphenoxylsulfophosphordiäthylamid schmilzt bei 58°, ist fast unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; durch kochende concentrirte Kalilauge wird Diäthylamin abgespalten.

Monophenoxylsulfophosphordichlorid, $S:P\begin{matrix}OC_6H_5\\Cl\\Cl\end{matrix}$.

Dieses Dichlorid, welches nach dem oben beschriebenen Verfahren leicht rein erhalten wird, bildet eine farblose, wasserklare, das Licht brechende Flüssigkeit, die unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt. In Wasser sinkt es unter, ohne zersetzt zu werden; auch gegen wässrige Alkalien und Säuren ist es beständig, reagirt aber leicht mit Ammoniak, primären Basen, Phenylhydrazin und *o*-Diaminen.

Anschütz und Emery[1]) haben seiner Zeit das Dichlorid durch längeres Erhitzen von Phenylphosphorigsäurechlorid, $P(OC_6H_5)Cl_2$, mit Schwefel auf 190° dargestellt, aber dieselbe nicht weiter untersucht.

$C_6H_5POSCl_2$. Ber. P 13.65, S 14.10.
Gef. » 13.12, » 14.35.

Monophenoxylsulfophosphordiamid, $S:P\begin{matrix}OC_6H_5\\NH_2\\NH_2\end{matrix}$.

Concentrirtes wässriges Ammoniak, welches auf das »Monochlorid« nur langsam und erst in der Wärme einwirkt, verursacht schon in der Kälte die Umsetzung des Dichlorides zu Diamid; bei öfterem Umschütteln vollzieht sich die Reaction binnen kurzer Zeit, was man schon daran leicht erkennt, dass die Masse vollkommen fest wird; sie wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und hierbei in glänzenden Blättchen vom Schmp. 119° erhalten.

$C_6H_9N_2PSO$. Ber. 14.89. Gef. 14.71.

Das Monophenoxylsulfophosphordiamid ist in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; von Alkohol, Aether und Chloroform wird es reichlich aufgenommen. Verschiedene Versuche, das Diamid nach Art der Chinoxalinsynthese zu condensiren, sind bis jetzt negativ verlaufen.

[1]) Ann. d. Chem. **253**, 116.

Monophenoxylsulfophosphordianilid, $S:P\begin{<}OC_6H_5\\NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{>}$.

Auch mit Anilin reagirt das »Dichlorid« bei Gegenwart von Natronlauge leicht unter Bildung eines schön krystallisirenden Dianilids. Man schüttelt das Dichlorid mit etwas mehr, als der berechneten Menge Anilin und verdünnter Natronlauge tüchtig durch und erwärmt von Zeit zu Zeit auf dem Wasserbade; dann extrahirt man mit Aether, behandelt den Aetherrückstand, zur Entfernung des überschüssigen Anilins, mit verdünnter Salzsäure und reinigt den hierbei bleibenden festen Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. Hierbei wird das Dianilid in glänzenden Krystallen vom Schmp. 126° erhalten.

$C_{18}H_{17}N_2PSO$. Ber. N 8.24. Gef. N 8.32.

Das Dianilid wird von Alkohol und Aether leicht, nicht aber von Wasser gelöst.

Monophenoxylsulfophosphordiphenylhydrazid,

$$S:P\begin{<}OC_6H_5\\NH.NH.C_6H_5\\NH.NH.C_6H_5\end{>}.$$

Die Reaction zwischen dem »Dichlorid« und Phenylhydrazin wurde in der Absicht ausgeführt, eine Verbindung mit einem phosphorhaltigen Ringe, nämlich $S:P\begin{<}OC_6H_5\\NH\\\dot{N}.C_6H_5\end{>}$, darzustellen. Der Versuch hat aber ergeben, dass nicht diese Substanz, sondern das Diphenylhydrazid entsteht, auch wenn man »Dichlorid« und Phenylhydrazin im Verhältnisse gleicher Moleküle auf einander einwirken lässt. Bringt man das Dichlorid in die ätherische Lösung des Phenylhydrazins und digerirt diese Mischung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so beginnt alsbald eine reichliche Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin; das ätherische Filtrat davon liefert beim Eindunsten einen krystallinischen Rückstand, den man am besten aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man das Diphenylhydrazid in glänzenden feinen Nadeln, die bei 136° schmelzen, von Wasser nicht, wohl aber von Alkohol und Aether reichlich gelöst werden.

$C_{18}H_{19}N_4PSO$. Ber. N 15.13. Gef. N 15.30.

Diphenoxylsulfophosphorsäure, $S:P\begin{<}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OH\end{>}$.

Bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung des Phenols erhält man, neben den bereits beschriebenen Substanzen, noch die Diphenoxylsulfophosphor-

säure, deren Natriumsalz sich in der wässrigen Flüssigkeit vorfindet. Zur Darstellung der freien Säure wird die wässrig-alkalische Flüssigkeit, welche nach dem Ausäthern geblieben ist, mit Salzsäure angesäuert, dann mit Aether wiederholt ausgezogen; in dem Rückstande, der beim Verdunsten dieser Aetherlösung bleibt, findet sich die Diphenoxylsulfophosphorsäure vor, vermengt mit etwas Phenol, das sich der Reaction mit Phosphorsulfochlorid entzogen hat. Zur Entfernung des letzteren wird der Aetherrückstand mit Natriumcarbonat im Ueberschuss versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die hierbei bleibende wässrige Flüssigkeit wird angesäuert und wiederum mit Aether ausgezogen. Dieser hinterlässt dann beim Eindunsten die Diphenoxylsulfophosphorsäure als ein gelblich gefärbtes Oel, das vollkommen frei von Phenol ist. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Productes beim Erwärmen auf höhere Temperatur kann dasselbe nicht durch Destillation im Vacuum gereinigt werden.

$C_{12}H_{11}PSO_3$. Ber. C 54.13, H 4.13.
Gef. » 54.76, » 4.20.

Auch aus dem Triphenylsulfophosphat und dem Diphenoxylsulfophosphorchlorid lässt sich die Diphenoxylsulfophosphorsäure auf einfache Weise und mit guter Ausbeute erhalten. Man erhitzt die betreffenden Stoffe mit 1 Aeq. alkoholischer Natronlauge etwa $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade, dampft die Lösung zur Trockne ein und trennt die Diphenoxylsulfophosphorsäure von anhaftendem Phenol nach den obigen Angaben.

Das Natriumsalz der Säure krystallisirt in glänzenden Blättchen und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Die Diphenylsulfophosphorsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, aber schwer löslich in Wasser; beim Ansäuern der wässrigen Lösung mit ziemlich viel concentrirter Salzsäure fällt die Säure in Form von Oeltropfen aus; sie verhält sich somit wie ihr Analogon, die Diphenylphosphorsäure, $OP(OC_6H_5)_2OH$.

Monophenoxylsulfophosphaminsäure, $S:P\begin{cases}OC_6H_5\\OH\\NH_2\end{cases}$.

Lässt man das Monophenoxylsulfophosphordichlorid mit starkem, wässrigem Ammoniak längere Zeit kalt stehen, so entsteht das zugehörige Diamid. Erhitzt man aber das Dichlorid mit dem Ammoniak so lange auf dem Wasserbade, bis eine klare Lösung entsteht, die sich auch beim Erkalten nicht mehr trübt, so bildet sich das Ammoniumsalz der Phenoxylsulfophosphaminsäure. Zur Darstellung der freien Säure wird die ammoniakalische Lösung mit Aether überschichtet, unter gutem Kühlen verdünnte Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt und mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt.

Der Rückstand, der beim Abdestilliren des Aethers bleibt, besteht dann aus einer weissen krystallinischen Masse, die sich beim Liegen an der Luft unter Zersetzung roth färbt und daher aus einer Mischung von Aether und Benzol sofort umkrystallisirt werden muss. Hierbei erhält man die Phenoxylsulfophosphaminsäure in feinen Nadeln, die bei 127—128° schmelzen.

$C_6H_8NPSO_2$. Ber. C 38.09, H 4.24, N 7.4.
Gef. » 38.22, » 4.54, » 7.47.

Die Phosphaminsäure wird von kaltem Wasser und von Alkohol ziemlich leicht aufgelöst; in Aether und Benzol ist sie nicht so leicht löslich. Bei längerem Kochen mit Wasser wird die Säure vollständig zersetzt. Um die Zersetzungsproducte genau kennen zu lernen, wurden 2 g Substanz mit Wasser so lange am Rückflusskühler gekocht, bis mit »Bleipapier« kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar war. In der zurückgebliebenen Flüssigkeit wurden mit Millon's Reagens, Eisenchlorid und mit Bromwasser Carbolsäure, mit Ammoniummolybdat Phosphorsäure und durch Kochen mit Natronlauge reichlich Ammoniak nachgewiesen. Ein Theil der wässrigen Lösung lieferte beim Eindampfen Krystalle von saurem phosphorsaurem Ammonium. Diese Zersetzung der Säure durch Wasser wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$S:P\begin{<}OC_6H_5\\OH\\NH_2\end{>} + 3\,H_2O = OP(O\,.\,NH_4)(OH)_2 + C_6H_5\,.\,OH + SH_2.$$

Bemerkenswerth ist, dass der Nachweis des Stickstoffs in der Phosphaminsäure durch Zusammenschmelzen mit metallischem Natrium meist versagt; dagegen gelingt es leicht, durch Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak frei zu machen.

Monophenoxylsulfophosphorsäure, $S:P\begin{<}OC_6H_5\\OH\\OH\end{>}$.

Das Monophenoxylsulfophosphordichlorid ist, wie bereits erwähnt, gegen wässrige fixe Alkalien recht beständig; erhitzt man aber dasselbe mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge, im Verhältniss von 1 Mol. Dichlorid auf 4 Mol. Aetznatron, kurze Zeit auf dem Wasserbade, so tritt leicht Reaction ein unter reichlicher Abscheidung von Chlornatrium, und man kann aus der alkoholischen Lösung durch Eindampfen, Versetzen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die Säure leicht rein erhalten. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt die Monophenoxylsulfophosphorsäure als ein kaum gefärbter Syrup, der bis jetzt selbst in einer Kältemischung nicht zum Krystallisiren ge-

bracht werden konnte. Die Analyse lieferte Werthe, die für die Säure gut stimmen.

$C_6H_7SPO_3$. Ber. C 37.9, H 3.68.
Gef. » 39.1, » 3.90.

Die Beilstein'sche Halogenprobe verlief negativ; somit hat die Säure kein Chlorid mehr enthalten.

Der Syrup mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

### Phosphorsulfochlorid auf die alkalische Lösung von *p*-Kresol.

Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid, $S:P\begin{cases}OC_6H_4 . CH_3\\OC_6R_4 . CH_3\\Cl\end{cases}$.

Phosphorsulfochlorid reagirt mit der wässrig-alkalischen Lösung des *p*-Kresols leicht; gleichgültig, ob man in der Kälte oder unter Erwärmen arbeitet, stets wird mit guter Ausbeute das Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid, $SP(OC_6H_4 . CH_3)_2Cl$, erhalten. Es ist uns bis jetzt nicht geglückt, den neutralen Ester der Sulfophosphorsäure sowie das Dichlorid darzustellen.

Das Reactionsproduct wurde in der üblichen Weise verarbeitet, nämlich mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand, ein dickes Oel, mit Natronlauge behandelt, um stets beigemengtes *p*-Kresol zu entfernen, dann die hierbei sich ausscheidende, weisse, feste Masse ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei wurden schön ausgebildete Krystalle erhalten, welche bei 53° schmolzen und die, wie die Analyse ergeben hat, aus reinem Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid bestanden. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation wurden noch mehr Krystalle vom Schmp. 53° gewonnen, ebenso aus den letzten Mutterlaugen; somit ist bei dieser Reaction nur das Monochlorid entstanden.

$C_{14}H_{14}PSClO_2$. Ber. C 53.43, H 4.44, P 9.92, S 10.23.
Gef. » 54.23, » 4.61, » 9.66, » 10.22.

Das Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid ist unlöslich in Wasser, wird aber leicht von Alkohol, Aether und Chloroform aufgelöst. Gegen chemische Agentien verhält es sich wie das niedrigere Homologe, das Diphenoxylsulfophosphorchlorid. Beim Behandeln mit concentrirtem wässrigem Ammoniak erhält man mit quantitativer Ausbeute das

Di-*p*-kresoxylsulfophosphoramid, $S:P\begin{cases}OC_6H_4 . CH_3\\OC_6H_4 . CH_3\\NH_2\end{cases}$.

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 131° schmelzen.

$C_{14}H_{16}NPSO_2$. Ber. C 57.33, H 5.45, N 4.42.
Gef. » 58.30, » 5.33, » 4.42.

Das Amid wird von kaltem Wasser nur wenig, von heissem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht gelöst und ist gegen wässrige Alkalien beständig.

Di-*p*-kresoxylsulfophosphoranilid, $S:P\begin{cases}OC_6H_4.CH_3\\OC_6H_4.CH_3\\NH.C_6H_5\end{cases}$,

entsteht beim Erwärmen von Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid mit verdünnter Natronlauge und überschüssigem Anilin unter tüchtigem Umschütteln; sobald die ursprünglich flüssige Masse fest wird, ist die Reaction beendigt. Die Reindarstellung geschieht in der für das Diphenoxylsulfophosphoranilid angegebenen Weise.

$C_{20}H_{20}PSNO_2$. Ber. C 65.04, H 5.42, N 3.79.
Gef. » 65.85, » 5.58, » 3.97.

Das Anilid wird aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 106° erhalten; in Wasser unlöslich, wird es von Alkohol, Aether und Chloroform gelöst.

### Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung von *p*-Chlorphenol.

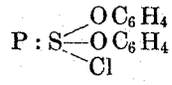
Tri-*p*-chlorphenylsulfophosphat, $SP(OC_6H_4Cl)_3$ (1.4).

Von den halogensubstituirten Phenolen wurde das *p*-Chlorphenol zum Erproben der Phosphorsulfochloridreaction ausgewählt; auch dieses Phenol reagirt dabei sehr leicht. Aus dem Reactionsproducte kann man den neutralen Ester, das Tri-*p*-chlorphenylsulfophosphat, $SP(OC_6H_4Cl)_3$ und das Di-*p*-chlorphenylsulfophosphorchlorid, $SP(OC_6H_4Cl)_2Cl$, verhältnissmässig leicht abscheiden. Man arbeitet am besten in der folgenden Weise. Man bringt die Lösung des *p*-Chlorphenols in 10-procentiger Natronlauge in eine Schüttelflasche und fügt in 2 bis 3 Portionen die berechnete Menge Phosphorsulfochlorid hinzu, indem man nach jedem Zusatz längere Zeit kräftig schüttelt. Unter beträchtlicher Erwärmung scheidet sich hierbei ein dickes Oel aus, das man der Flüssigkeit mit Aether entzieht. Der meist flüssige Aetherrückstand wird mit Natronlauge durchgeschüttelt, wobei das stets anhaftende Chlorphenol gelöst und eine weisse, krümliche Masse ausgeschieden wird; diese wird mit Wasser gewaschen und aus viel Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man eine reichliche Menge schön ausgebildeter, tafelförmiger Krystalle, die scharf bei 113—114° schmelzen und aus reinem Tri-*p*-chlorphenylsulfophosphat bestehen.

$C_{18}H_{12}PSCl_3O_3$. Ber. C 48.52, H 2.7.
Gef. » 49.26, » 3.12.

Das Tri-*p*-chlorphenylsulfophosphat ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol, sowie in Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich. Es ist gegen wässrige Alkalien beständig, wird aber von alkoholischer Kalilauge verseift.

Di-*p*-chlorphenoxylsulfophosphorchlorid,



Dampft man die Mutterlauge der ersten Krystallisation, aus Trichlorphenylsulfophosphat bestehend, auf ein kleineres Volum ein, so erhält man beim Erkalten Krystalle von keinem scharfen Schmelzpunkt.

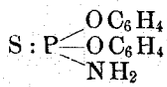
Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation wird aber durch Wasser ein reichlicher weisser Niederschlag gefällt, der beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol Krystalle von Di-*p*-chlorphenoxylsulfophosphorchlorid liefert, wie aus dem Ergebniss der Analyse dieser Krystalle zu ersehen ist.

$C_{12}H_8O_2SPCl_3$. Ber. C 40.85, H 2.38.
Gef. » 41.13, » 2.92.

Das Chlorid schmilzt bei 92° und ist in Alkohol, selbst verdünntem, erheblich leichter löslich, als der neutrale Ester; durch wiederholt ausgeführte, fractionirte Krystallisationen kann man daher die beiden Producte der Reaction von einander trennen. Gegen chemische Agentien verhält es sich wie die anderen beschriebenen Monochloride.

Mit concentrirtem wässrigem Ammoniak entsteht aus demselben leicht schon in der Kälte bei längerem Stehenlassen das

Di-*p*-chlorphenoxylsulfophosphoramid,



eine Substanz, die aus mässig verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 96° schmilzt, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

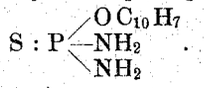
$C_{12}H_{10}PSNCl_2O_2$. Ber. C 43.14, H 3.00, N 4.19.
Gef. » 43.95, » 3.37, » 4.41.

Auch mit Anilin bei Gegenwart von Natronlauge reagirt das Di-*p*-chlorphenoxylsulfophosphorchlorid leicht unter Bildung eines Anilids.

Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung von β-Naphtol.

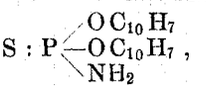
Die Phosphorsulfochloridreaction wurde weiterhin am β-Naphtol erprobt, welches in alkalischer Lösung leicht mit dem Phosphorsulfochlorid in Reaction tritt. Lässt man selbst in der Kälte einwirken, so erwärmt sich das Gemisch so stark, dass es gekühlt werden muss. Als Reactionsproduct resultirte eine halbfeste, klebrige Masse, welche auch beim Schütteln mit Natronlauge nicht fest wurde. Auch beim Versuche, dieselbe aus Alkohol oder einem andern Lösungsmittel umzukrystallisiren, konnten keine einheitlichen krystallisirenden Stoffe erhalten werden. Dieses Verhalten liess vermuthen, dass in dem Reactionsproducte ein Gemenge von zwei oder mehreren Stoffen vorliegen musste. Da fractionirte Krystallisation nicht zum Ziele führte, so wurde versucht, Ammoniakabkömmlinge darzustellen und diese zu isoliren; dieselben mussten entstehen, falls in dem Reactionsproducte das Mono- bez. Di-Chlorid der β-Naphtoxylsulfophosphorsäure vorhanden war. Der Versuch hat in der That ergeben, dass in dem erst erhaltenen Reactionsproduct ein Gemenge dieser beiden Chloride vorgelegen hat; mit Ammoniak erhält man ein Gemenge von zwei sehr schön krystallisirenden Amiden, die sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkoholacetonmischung verhältnissmässig leicht trennen lassen. Digerirt man die ursprünglich klebrige Masse mit concentrirtem Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade, so wird sie alsbald fest und bröcklig. Wird diese feste Substanz gut ausgewaschen und in einer heissen Mischung aus Aceton und Weingeist gelöst, so krystallisiren beim Erkalten silberglänzende Blättchen vom Schmp. 176° aus. Diese bestanden, wie eine Stickstoffbestimmung ergeben hat, aus dem

Mono-β-naphtoxylsulfophosphordiamid,



$C_{10}H_{11}PSN_2O$. Ber. N 11.72. Gef. N 11.60.

Aus dem Filtrat von dem erhaltenen Diamid wurde durch Wasser ein reichlicher weisser Niederschlag gefällt, der beim wiederholten Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 215° lieferte. Die Analyse dieser Substanz lässt erkennen, dass sie aus reinem Di-β-naphtoxylsulfophosphoramid,



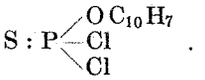
bestanden hat.

$C_{20}H_{16}PSNO_2$. Ber. N 3.83. Gef. N 3.87.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass beim »sulfophosphoryliren« des β-Naphtols in der Kälte ein Gemenge von dem entsprechen-

den Dichlorid und Monochlorid entsteht und zwar in vorwiegender Menge das

Mono-$\beta$-naphtoxylsulfophosphordichlorid,



Auch das $\alpha$-Naphtol reagirt in wässrig-alkalischer Lösung leicht mit Phosphorsulfochlorid; das Reactionsproduct wurde zunächst nicht weiter untersucht.

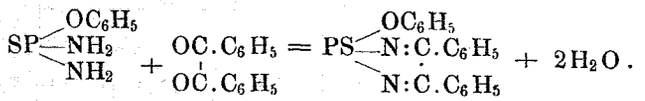
---

## 185. W. Autenrieth und O. Hildebrand: Ueber die Synthese eines Phosphazins.

(Mittheilung aus der med. Abtheilung des Univ.-Laborat. zu Freiburg i./B.)

[Eingegangen am 19. April.]

Das Monophenoxylsulfophosphordichlorid[1]), $SP(OC_6H_5)Cl_2$, welches bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die alkalische Lösung des Phenols in der Kälte mit guter Ausbeute entsteht, ist eine äusserst reactionsfähige Substanz. Die beiden Chloratome desselben können leicht gegen zwei Amid-, Anilid- und Phenylhydrazin-Reste ausgetauscht werden, wobei schön krystallisirende, recht beständige Stoffe resultiren. Bei diesen Untersuchungen schienen uns besonders solche Reactionen von Interesse zu sein, durch welche unter Ringschluss Substanzen entstehen konnten, die Phosphor im Ringe enthalten würden. Um eine derartige Reaction zu verwirklichen, haben wir zuerst das aus dem »Dichlorid« leicht erhältliche Monophenoxylsulfophosphordiamid mit Benzil erhitzt, um nach Art der Hinsberg'schen Chinoxalinsynthese die folgende Condensation herbeizuführen:

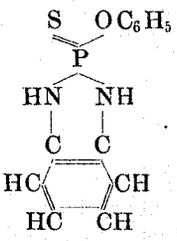


Der Versuch hat aber gezeigt, dass beide Stoffe beim Erhitzen unter Aufschäumen wohl mit einander reagiren, aber nicht in dem angedeuteten Sinne; wenigstens ist es uns nicht geglückt, aus dem Reactionsproducte die gewünschte Substanz abzuscheiden.

---

[1]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

Wohl aber tritt das Monophenoxylsulfophosphordichlorid mit *o*-Phenylendiamin leicht in Reaction, indem hierbei unter Austritt von 2 Molekülen Chlorwasserstoff eine phosphorhaltige Substanz erhalten wird, die im Ringe 1 Atom Phosphor, 2 Atome Stickstoff und 2 Kohlenstoffatome enthält, und welcher nach der Bildungsweise folgender Ausdruck zukommen muss:



Bezeichnet man den Phosphor und Stickstoff haltenden Ring mit Phosphazin, so ist diese Substanz als ein *P*-Thiophenoxylphenphosphazin anzusehen. Dasselbe wurde in der folgenden Weise erhalten. Bringt man Monophenoxylsulfophosphordichlorid (1 Molekül) mit der ätherischen Lösung von *o*-Phenylendiamin (2 Moleküle) zusammen und erwärmt unter Rückfluss, so erhält man eine klare Lösung, ohne dass von dem Eintritt einer Reaction etwas zu bemerken wäre. Verdampft man alsdann den Aether und erhitzt den Rückstand auf dem Wasserbad, so schäumt die Masse unter beträchtlicher Erwärmung stark auf. Steigert man hierauf die Temperatur durch Erhitzen im Oelbad auf 150—170°, so wird reichlich Chlorwasserstoff frei, die ursprünglich flüssige Masse wird vollkommen fest und färbt sich dunkelviolet. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Reaction beendigt. Dem Reactionsproduct entzieht dann Aether eine Substanz, die beim Verdunsten des Lösungsmittels als eine weisse krystallinische Masse zurückbleibt. Wird diese aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man feine Nadeln vom Schmp. 185°.

Die Analyse dieser Krystalle lieferte die folgenden Werthe:

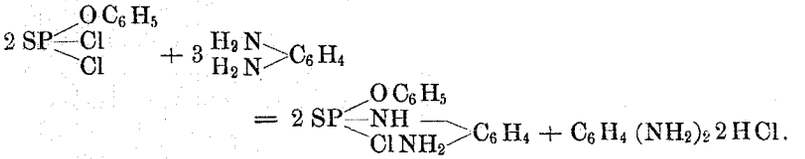
$C_{12}H_{11}PSN_2O$. Ber. C 54.96, H 4.19, N 10.64, P 11.83.
Gef. » 55.36, » 4.63, » 11.00, » 11.81.

Aus diesen Analysenwerthen ist bestimmt zu ersehen, dass in der Substanz vom Schmp. 185° das *P*-Thiophenoxylphenphosphazin vorliegt.

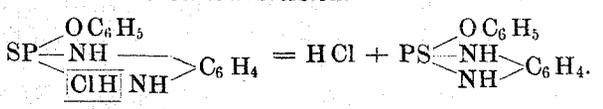
Es scheint, als ob die Reaction zwischen dem Monophenoxylsulfophosphordichlorid und *o*-Phenylendiamin in zwei Phasen verläuft.

Beim Erhitzen der beiden Stoffe tritt vermuthlich zunächst nur 1 Chloratom aus dem Dichlorid mit 1 Wasserstoffatom der einen Amidogruppe des *o*-Phenylendiamins aus unter Bildung von salzsaurem Di-

amin und eines intermediär entstehenden Productes, welches wir bis jetzt nicht haben isoliren können.



Wird dann stärker auf 170° erhitzt, so findet Ringschluss statt unter Freiwerden von Chlorwasserstoff.



Das *P*-Thiophenoxylphenphosphazin krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, die scharf bei 185° schmelzen; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem Wasser nur wenig löslich und wird aus dieser Lösung in seidenglänzenden Nädelchen erhalten; von Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform wird es reichlich aufgelöst. Dieses Phosphazin ist eine vollkommen neutrale, recht beständige Substanz; weder von wässrigem Alkali, noch durch Mineralsäuren wird es zersetzt; erst bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge tritt Spaltung ein, ebenso durch längeres Erhitzen mit starker Salzsäure.

Die Untersuchungen über Phosphazine werden von uns weiter geführt.

## 186. L. Vanino und F. Treubert: Ueber Wismuthoxydul.

(I. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. April.)

Die Literaturangaben über das Wismuthoxydul sind durchweg älteren Datums.

Zunächst ist die Entstehung desselben beim Schmelzen von elementarem Wismuth anzuführen, vor allem aber die in den Lehrbüchern fast durchwegs aufgenommene Darstellungsweise mittels Stannosalz. Verfolgt man nun die Originalabhandlungen etwas eingehender, so sieht man, dass die Ausführungen vielfach in Widerspruch stehen. Schon über die Farbe des Körpers weichen die Angaben in ganz auffallender Weise von einander ab. Dammer[1]) bezeichnet das Wis-

[1]) Dammer, Handbuch der Chemie **2**, 1.

muthoxydul in seinem Handbuch als bräunlichgrau, dunkelpurpurfarben, schwarzgrau bis tiefschwarz, Berzelius[1]) als rothbraun, von Bonsdorff[2]) als blau; endlich giebt Thomson[3]) die Farbe des genannten Körpers als grau an und will es beim Schmelzen des Metalles erhalten haben. Gegen letztere Art der Darstellung erhoben sich bald gegründete Zweifel, und dennoch hat sich diese Ansicht in vielen Lehr- und Hand-Büchern erhalten. Schon Heintz[4]) schreibt, dass Wismuth, wenn es einmal bis zum Schmelzen erhitzt wird, mehr Sauerstoff aufzunehmen vermag, als es nach Thomson's Formel aufzunehmen im Stande wäre. Nach zahlreichen Versuchen, die wir nach dieser Hinsicht hin anstellten, treffen die Thomson'schen Angaben über die Bildung des Wismuthoxyduls nicht zu. Erhitzt man nämlich elementares Wismuth unter den sorgfältigsten Bedingungen (Paraffinbad), so bildet sich zunächst eine graugefärbte Masse, die das Gewicht von Wismuthoxydul noch lange nicht erreicht hat; setzt man das Erhitzen so lange fort, bis das dem Wismuthoxydul entsprechende Gewicht erreicht ist, so sieht man mit dem blossen Auge schon, dass das grüngelb gewordene Pulver keineswegs ein einheitlicher Körper ist. Wenn man nun dieses Pulver mit Wasser anrührt und in ein Spitzglas bringt, so bilden sich zwei verschiedene Schichten, eine obere gelbe und eine untere grünlich-graue, in der ganz deutlich Metallpartikelchen zu erkennen sind. Versetzt man diese Schichten mit Salzsäure, so wird die gelbe Schicht glatt gelöst, während die untere Schicht ungelöst bleibt und sich als Metall erweist. Wird nun die Temperatur erhöht, so nimmt das grünlich-grau gefärbte Pulver eine zeisiggrüne Farbe[5]) an und endlich schmilzt beim Erhitzen an offener Flamme dasselbe zu einer dunkelbraunen Masse, die nach dem Abkühlen gelb wird und die Reactionen des Wismuthoxydes zeigt. Mehrere Versuche wurden in der gleichen Weise wie die oben beschriebenen ausgeführt, nur einige mit dem Unterschiede, dass hierzu durch unterphosphorige Säure frisch gefälltes Wismuth benutzt wurde. Wie vorauszusehen war, ging die Reaction in dem letzteren Falle unter den gleichen Erscheinungen, aber im beschleunigten Tempo, vor sich. Nach diesen Beobachtungen erscheint uns die Bildung des Wismuthoxydules mehr als zweifelhaft; und wir müssen uns der Heintz'schen Anschauung, der allerdings seine Behauptung nur auf einen einzigen Versuch stützt, rückhaltlos anschliessen, nämlich dass Thomson's Wismuthoxydul ein Gemenge von Metall und Oxyd ist.

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie 1826.

[2]) v. Bonsdorff, Lehrbuch der Chemie v. Berzelius, No. 2, 5. Aufl.

[3]) Thomson, Proceedings of the Glasgow philosophical society 1841.

[4]) W. Heintz, Ann. d. Physik und Chemie 63 (139).

[5]) In der Literatur finden wir nur in Arppe's Publication, Ann. d. Phys. und Chem. Band 64, eine Erwähnung von grünem Wismuthoxyd.

Nach diesen Erfahrungen, welche wir bei dieser Art von Darstellung des Wismuthoxyduls gemacht haben, war es für uns selbstverständlich, auch die allgemein gebräuchliche Methode auf nassem Wege mittels Stannochlorid in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen.

Nach Vogel's Mittheilung, die uns leider nicht im Original vorliegt [1]), erhält man Oxydul, wenn basisch salpetersaures Wismuthoxyd in verschlossenen Gefässen mit im Ueberschuss zugesetztem Zinnchlorür digerirt wird; nach Arppe [2]) entsteht dasselbe, wenn man saure Auflösungen von Chlorwismuth und Zinnchlorür vermischt und Kali zugiesst. Derselbe giebt an, dass das erhaltene Product stets zinnhaltig sei, eine Beobachtung, die von Berzelius und Schmidt bestätigt wurde. Endlich wies Schiff [3]) an der Hand eingehender und sorgfältig ausgeführter Untersuchungen nach, dass die schwarze Verbindung Vogel's kein reines Oxydul sein konnte.

Auf Grund unserer Experimente müssen wir die Behauptung aufstellen, dass die Anschauungen über diesen Gegenstand keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden dürfen, und wir theilen hiermit unsere Beobachtungen mit.

Wird eine wismuthhaltige Flüssigkeit in der Kälte mit überschüssiger, alkalischer Zinnchlorürlösung versetzt und der abgeschiedene, schwarze Niederschlag auf dem Filter ausgewaschen und bei 105° getrocknet, so erreicht das Gewicht der erhaltenen Substanz noch nicht das Gewicht von Wismuthoxydul, obwohl der Niederschlag noch etwas zinn- und kali-haltig war.

Schon dieser einfache Versuch zeigte, dass der Niederschlag der Hauptsache nach aus metallischem Wismuth und nicht aus Wismuthoxydul bestand.

Zur Erzielung genauer Resultate war selbstverständlich die Entfernung der Zinneinschlüsse nothwendig. Kalilösung erwies sich als nicht verwendbar, desto besser eignete sich hierzu verdünnte Salzsäure. Die Schwierigkeit lag darin, genau den Grad der Concentration und die Dauer der Einwirkung zu treffen, um alles Zinn zu entfernen.

Die unten angeführten Resultate erhielten wir in folgender Weise: Die schwach salzsaure Wismuthnitratlösung bezw. Wismuthoxychloridlösung wurde mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür und viel, ungefähr 10 pCt., Natronlauge versetzt und die Mischung fortwährend umgerührt, bis sich der Niederschlag zusammenballte, was eine Zeitdauer von ungefähr 10 Minuten beanspruchte. Nach

[1]) Kastner's Archiv **23**.

[2]) Arppe, Ann. d. Physik und Chem. (Poggendorff) **64**, 3. Reihe.

[3]) Schiff, Ann. d. Chem. **119** (4), 331.

diesem Zeitraum wurde die überstehende, etwas graublau gefärbte, zinnhaltige Flüssigkeit decantirt und sofort mit kalter verdünnter Salzsäure versetzt, wiederholt mit Salzsäure decantirt, mit destillirtem Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, endlich mit Wasser ausgekocht und hierbei unter Druck und Reiben mit dem Glasstab zu metallischen Blättchen vereinigt. Hierauf brachte man den Niederschlag auf das Filter, wusch ihn mit heissem Wasser und Alkohol wiederholt aus und trocknete bei 105°. Die erhaltene Substanz erwies sich als zinnfrei, die verschiedenen Decantationsflüssigkeiten und Filtrate enthielten keine wesentlichen Mengen von Wismuth, sondern nur Spuren.

Resultate.

I. Angew. Substanz: 1.898 g Wismuthnitrat

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | = 0.8158 Bi | = 42.96 pCt. | (A.-G. 207.5) | |
| Gefunden: | 1. | 0.8132 » | = 42.82 » | — 0.14 | pCt. |
| | 2. | 0.8188 » | = 43.12 » | + 0.16 | » |
| | 3. | 0.8198 » | = 43.17 » | + 0.21 | » |
| | 4. | 0.8120 » | = 42.76 » | + 0.20 | » |

II. Angew. Substanz: 1.1123 g Wismuthoxychlorid

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | = 0.8917 Bi | = 80.17 pCt. | | |
| Gefunden: | 1. | 0.8963 » | = 80.58 » | + 0.41 | pCt. |
| | 2. | 0.8913 » | = 80.13 » | — 0.04 | » |
| | 3. | 0.8884 » | = 79.87 » | — 0.30 | » |
| | 4. | 0.8895 » | = 79.90 » | — 0.17 | » |

Wir haben somit bewiesen, dass bei einem Ueberschuss von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Wismuthsalze kein Wismuthoxydul, sondern elementares Wismuth entsteht, eine Annahme, die bis jetzt in der Literatur nicht zu finden ist. Es verläuft also die Reaction genau so wie bei den übrigen Reductionsmitteln, z. B. unterphosphoriger Säure, hydroschwefliger Säure etc.

Wenn wir nun eine Parallele zwischen den von uns und den von Vogel, Schneider und Schiff ausgeführten Untersuchungen ziehen, so sehen wir deutlich, dass der Unterschied in der Menge des angewandten Zinnsalzes liegt. Während wir nämlich entsprechend der Formel:

$$Bi_2O_3 + 3\,Sn{<}^{ONa}_{ONa} = 2\,Bi + 3\,Na_2SnO_3$$

arbeiteten, legten genannte Autoren, der Hauptsache nach, bei ihren Arbeiten die Formel:

$$Bi_2O_3 + Sn{<}^{ONa}_{ONa} = 2\,BiO + Na_2SnO_3$$

zu Grunde.

Dieser Reactionsverlauf scheint uns indessen nicht richtig interpretirt zu sein, und wir müssen uns der Annahme hinneigen, dass das vermeintliche Oxydul nichts anderes ist als ein Gemenge von metallischem Wismuth und Wismuthmetahydrat, eine Behauptung, für die wir schon einige Beweise zu haben glauben und die wir demnächst durch eine grössere Versuchsreihe festzustellen hoffen.

Von Interesse sind übrigens die für die Existenz eines Wismuthoxyduls vorgebrachten Argumente, und wir möchten die Arbeit nicht schliessen, ohne darauf hinzuweisen.

Vom Wismuthoxydul wird in den Publicationen als besonders charakteristisch angegeben, dass es auf trocknem Wege Salze [1]) zu bilden vermag. Diese Annahme stützt sich auf das Verhalten des vermeintlichen Oxyduls gegenüber der Phosphorsalzperle, welches wir fast in allen Lehrbüchern folgendermaassen beschrieben finden: »Behandelt man Wismuthoxyd mit Phosphorsalz, so entsteht ein farbloses Glas, das beim Erkalten schwarz wird. Dieses Verhalten gleicht dem Verhalten des Kupferoxyduls und scheint anzuzeigen, dass das Wismuthsuboxyd wenigstens auf trocknem Wege Salze bildet.« Rose und viele Andere empfehlen bei dieser Reaction einen Zusatz von Zinn und bezeichnen die Perle als schwarzgrau und undurchsichtig. Dieses vorgebrachte Argument besitzt keine genügende Beweiskraft für die Existenz von Wismuthoxydulsalzen, denn einerseits mangelt jede weitere Begründung dafür, und ferner steht dieser Anschauung die Beobachtung gegenüber, dass nicht nur das Oxydul des Wismuth, sondern auch das metallische Wismuth unter gewissen Umständen der Phosphorsalzperle eine schwärzliche Färbung ertheilt.

Im Uebrigen hat schon Hintz darauf hingewiesen, dass durch Einwirkung gewisser reducirender Mittel, wie z. B. Wasserstoffgas, auf phosphorsaures Wismuthoxyd Phosphorwismuth bezw. metallisches Wismuth, aber kein Wismuthoxydul entsteht.

Ebenso wenig überzeugend für die Existenz des Oxyduls erscheint uns die immer angeführte Indifferenz gegenüber Quecksilber.

Wird nämlich ein Gemenge von Wismuth und Wismuthoxyd mit Quecksilber zusammengebracht, so adhärirt es nicht daran, weil eben das vorhandene Wismuthoxyd, welches zum Quecksilber gar keine Reaction zeigt, mit dem Wismuth so innig gemischt ist, dass es dasselbe beim Schütteln gegen den Angriff des Quecksilbers schützt, eine Reaction, die Winkelblech [2]) in der gleichen Weise bei Bleisuboxyd beobachtete. Weiter finden wir als Eigenschaften des Wismuth-

[1]) Graham, Lehrbuch der Chemie.

[2]) Winkelblech, Journ. für prakt. Chem., Bd. 10.

oxyduls in der Literatur, dass es wie Zunder verbrenne und beim Reiben Metallglanz annehme. Auch diese Eigenschaften können nicht als specielle Eigenschaften des Oxyduls angesehen werden, da, wie uns ein Versuch überzeugte, auch das fein vertheilte, trockne Wismuth diese Erscheinungen zeigt. Zum Schlusse möchten wir noch darauf hinweisen, dass auch über das Verhalten des Wismuthoxyduls gegenüber Säuren keinerlei einheitliche Mittheilungen zu finden sind. Berzelius giebt an, dass es von verdünnter Salpetersäure zerlegt wird in Oxyd, das in Lösung geht, und in Wismuth, das als Metall zurückbleibt; in Dammer's Handbuch finden wir dagegen die Notiz: Wismuthoxydul zerfällt bei der Behandlung mit Salzsäure nach folgendem Schema:

$$3\,Bi_2O_2 = 2\,Bi_2O_3 + 2\,Bi.$$

In Salpetersäure ist es löslich.

Der zweite Theil der Untersuchung erfolgt, wie im Texte schon angedeutet, demnächst.

---

## 187. L. Vanino und F. Treubert: Ueber die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Bleisalze.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften.]

(Eingegangen am 12. April.)

Anschliessend an die vorhergehende Arbeit, stellten wir auch Versuche über die Einwirkung von Stannochlorid auf Bleisalze an und sind zu dem Resultate gekommen, dass eine genügende Menge von Zinnchlorür und viel Natronlauge auch aus Bleisalzlösungen beim Erwärmen alles Blei als Metall abzuscheiden vermag.

Bei unseren Versuchen wurde eine Bleinitratlösung mit Zinnchlorür und einem starken Ueberschuss von zehnprocentiger Natronlauge versetzt und unter stetem Umrühren auf offener Flamme bis zum Kochen erhitzt. Sobald sich das Blei aus der erwärmten Flüssigkeit absetzte, wurde dieselbe von der Flamme entfernt, und durch fortgesetztes Rühren das Blei zu metallischen Klümpchen vereinigt. Nach kurzem Stehen decantirte man vorsichtig die überstehende bläulichgrau gefärbte Flüssigkeit, welche etwas Zinn enthielt, ab und versetzte das zurückbleibende Blei mit 5 pCt. Schwefelsäure. Alsdann wiederholte man das Decantiren mit verdünnter Schwefelsäure. Durch diese Behandlung wurde das Blei vom Zinn befreit, ohne selbst wesentlich angegriffen zu werden. Hierauf suchte man das Blei durch Drücken mit dem Glasstab in metallisch-glänzende Blättchen überzu-

führen und trocknete schliesslich den auf's Filter gebrachten, mit ausgekochtem Wasser und absolutem Alkohol nachgewaschenen Niederschlag bei 105°.

Resultate.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. Angew. Subst. 1.7612 | Bleinitrat = 1.1009 | Blei = 62.51 | pCt. |
| Gefunden | 1. 1.0977 | » = 62.33 | » |
| | 2. 1.0981 | » = 62.35 | » |
| | 3. 1.0966 | » = 62.26 | » |
| II. Angew. Subst. 1.68313 | » = 1.0521 | » = 62.51 | » |
| Gefunden | 1. 1.0539 | » = 62.62 | » |
| | 2. 1.0553 | » = 62.70 | » |

## 188. S. S. Sandelin: Ueber Furbernsteinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Auf Anregung von Professor Dr. E. Hjelt mit der Darstellung und Untersuchung der Furbernsteinsäure seit einiger Zeit beschäftigt, erlaube ich mir schon jetzt, die bisher erhaltenen Resultate in Kürze mitzutheilen.

Die Synthese der Furbernsteinsäure wurde nach der von Bredt und Kallen[1]) zur Darstellung der Phenylbernsteinsäure angewandten Methode ausgeführt. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Furalmalonsäureester wurde eine Nitrilsäure, die $\beta$-Fur-$\beta$-cyanpropionsäure, gebildet, aus welcher durch Verseifen mit Kalilauge die Furbernsteinsäure erhalten wurde.

$$C_4H_3O.CH:C<\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2\,KCN + 3\,H_2O =$$

$$C_4H_3O.\underset{CN}{\overset{|}{C}}H.\underset{CO_2K}{\overset{|}{C}}H_2 + KHCO_3 + 2\,C_2H_5.OH.$$

$$C_4H_3O.\underset{CN}{\overset{|}{C}}H.\underset{CO_2K}{\overset{|}{C}}H_2 + KOH + H_2O =$$

$$C_4H_3O.\underset{CO_2K}{\overset{|}{C}}H.\underset{CO_2K}{\overset{|}{C}}H_2 + NH_3.$$

### Darstellung des Furalmalonsäureesters.

Der Furalmalonsäureester wurde, nach der Vorschrift von Marckwald[2]), durch Erhitzen von Furfurol mit Malonsäureester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid dargestellt. Er bildete eine krystallinische

[1]) Ann. d. Chem. **293**, 343. [2]) Diese Berichte **21**, 1080.

Masse, welche bei 42° zu einer lichtgelben, öligen Flüssigkeit schmilzt und bei 29 mm Druck bei 196—197° siedet. Eine Verbrennung bestätigte die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_5$.

### Synthese der Furbernsteinsäure.

50 g (1 Mol.) Furalmalonsäureester wurden in 300 ccm Alkohol gelöst und dann 28 g (2 Mol.) 98-procentiges Cyankalium, in 120 ccm Wasser gelöst, zugefügt. Die Mischung wurde dann 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden des Alkohols erhitzt. Dann wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand direct durch Erhitzen mit Kalilauge verseift. Die Reingewinnung der intermediär gebildeten Furcyanpropionsäure ist mir nämlich noch nicht gelungen, weil dieselbe sehr leicht verseifbar zu sein scheint. Schon beim Abdestilliren des Alkohols konnte ein deutlicher Ammoniakgeruch wahrgenommen werden. Versuche, dieselbe zu gewinnen, sollen noch angestellt werden. Wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelte, wurde die Säure mittels verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Säure als feste, grauweisse Masse erhalten. Die Ausbeuten waren etwas wechselnd (ca. 30 g). Die Säure wurde dann aus heissem Wasser unter Verwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Dieselbe scheidet sich beim Erkalten als eine aus kugeligen Gebilden bestehende, harte Kruste aus. Sie ist sowohl in Wasser, als in Alkohol und Aether leicht löslich, in Benzol und Chloroform unlöslich. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz die Säure bei 154° unter Aufbrausen. Schon beim Erhitzen auf 100° im Luftbade nimmt dieselbe eine braune Farbe an, und beim Kochen der wässrigen Lösung färbt sich diese immer stärker braun. Die Säure scheint somit recht leicht zersetzlich zu sein.

I. 0.0809 g der Säure verbrauchten beim Titriren 8.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge. Ber. 8.8 ccm.

II. 0.2388 g Sbst.: 0.4572 g $CO_2$, 0.0968 g $H_2O$.

$C_8H_8O_5$. Ber. C 52.17, H 4.35.
Gef. » 52.21, » 4.50.

Von den Salzen der Säure ist bisher keines in krystallinischer Form erhalten worden; das Baryumsalz, z. B., wurde durch Lösen der Säure in Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure und Versetzen der Lösung mit Alkohol als flockige Fällung erhalten, die zu wenig Baryum gab.

### Ester der Furbernsteinsäure.

Aethylester. Derselbe wurde durch mehrstündiges Kochen von 4.3 g Säure mit 10 g absolutem Alkohol und 1 g concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Der Ester wurde dann mit Wasser ausgefällt, in

Aether aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und dann im Vacuum destillirt. Nach zweimaligem Destilliren siedete der Ester bei 79 mm Druck bei 199.5—200° und stellte dann eine gelbe, dicke Flüssigkeit dar.

0.1882 g Sbst.: 0.4150 g $CO_2$, 0.1067 g $H_2O$.

$C_{12}H_{16}O_5$. Ber. C 60.00, H 6.7.
Gef. » 60.14, » 6.3.

Methylester. Dieser wurde ebenso wie der vorstehende Ester bereitet. Derselbe stellt eine gelbliche, ölige Flüssigkeit dar, die bei 30 mm Druck bei 162—163° siedet.

0.2597 g Sbst.: 0.5390 g $CO_2$, 0.1419 g $H_2O$.

$C_{10}H_{12}O_5$. Ber. C 56.60, H 5.66.
Gef. » 56.60, » 6.07.

### Anil der Furbernsteinsäure.

8.6 g der rohen Säure wurden mit 15 g Anilin 3 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Das erhaltene Reactionsproduct wurde mit Aether versetzt, wobei ein weisser Körper abgeschieden wurde. Dieser wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Er wurde dann mehrmals mit grösseren Mengen siedenden Wassers ausgezogen, wobei das in heissem Wasser schwer, in kaltem beinahe unlösliche Anil in Lösung ging und beim Erkalten wieder auskrystallisirte. Dasselbe wurde in heissem Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, gelöst. Beim Erkalten schied es sich in sternförmig gruppirten Nädelchen aus, die bei 152.5° schmolzen. — Der in Wasser unlösliche Theil, welcher wahrscheinlich aus dem Dianilid besteht, ist noch nicht näher untersucht worden.

I. 0.1182 g Sbst.: 0.3020 g $CO_2$, 0.0547 g $H_2O$.
II. 0.4188 g Sbst.: 20.8 ccm N (18.5°, 767.8 mm).

$C_{14}H_{11}NO_3$. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.80.
Gef. » 69.68, » 5.14, » 5.81.

### Verhalten der Furbernsteinsäure beim Erhitzen.

Behufs Darstellung des Anhydrids wurde die Furbernsteinsäure langsam im Paraffinbade im Vacuum (67 mm) unter Durchleitung eines trocknen Luftstromes erhitzt. Bei 145° fand Aufbrausen statt; dann destillirte bei 196—210° ein sogleich in der Vorlage erstarrender Körper über. Dieser wurde in Sodalösung gebracht, wobei er sogleich unter Kohlensäureentwickelung gelöst wurde. Die Lösung wurde dann mit Aether extrahirt, wobei eine sehr kleine Menge eines gelben Oeles in Lösung ging, welche nicht weiter untersucht wurde. Die Sodalösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren des Aethers wurde ein gelbes Oel erhalten, welches beim Erkalten zu einer krystallini-

schen Masse erstarrte. Diese wurde aus Chloroform und trocknem Ligroïn umkrystallisirt und zeigte dann den Schmp. 58.5°. Der Körper erwies sich als $\beta$-Furpropionsäure [1]).

I. 0.0802 g Sbst. verbrauchten beim Titriren 5.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Kalilauge. Ber. 5.73 ccm.

II. 0.3358 g Sbst.: 0.7403 g $CO_2$, 0.1751 g $H_2O$.

$C_7H_8O_3$. Ber. C 60.0, H 5.71.
Gef. » 60.12, » 5.79.

Die Furbernsteinsäure spaltet also beim Destilliren Kohlensäure ab und verhält sich somit anders als die Phenylbernsteinsäure [2]).

Die vollständige Mittheilung über diese Untersuchungen soll später als Dissertation erscheinen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

## 189. L. Darmstaedter und J. Lifschütz: Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfetts.

[VI. (vorläufige) Mittheilung.]

### Die Cholesterine des Wollfetts.

(Eingegangen am 1. April.)

Am Schluss unserer letzten Mittheilung erwähnten wir bereits einige hervorragende Eigenschaften der bei der Trennung mit Methylalkohol erhaltenen Fraction 2 der Alkohole des Weichfetts. Zur ferneren Untersuchung haben wir diese Fraction 2 folgendermaassen behandelt:

Die halbflüssige Substanz wurde im 2—3-fachen Volumen Aether gelöst und während einiger Stunden auf Eis gestellt. Es scheidet sich dabei ein bei 76—77° schmelzender, bei 70—72° erstarrender Körper in kleinen, weissen Nadeln aus, der die charakteristischen Reactionen der Cholesterine nicht zeigt. Wir bezeichnen diesen Körper vorläufig als »Alkohol 2a«.

Das ätherische Filtrat wurde eingedampft, mit Petroläther aufgenommen und stark verdünnt. Es scheiden sich hierbei Flocken aus, die sich zu einer dichten, zähen Masse zusammenballen und nach dem Trocknen eine colophoniumähnliche, spröde Substanz darstellen, die wir mit »Alkohol 2b« bezeichnen.

Nach Verjagen des Petroläthers erhält man die Hauptmenge der Fraction 2 als völlig neutrale, aschefreie, hellgelbe, dickflüssige und

[1]) Vergl. Baeyer, diese Berichte **10**, 357.
[2]) Bredt und Kallen, Ann. d. Chem. **293**, 349.

honigähnliche Masse, die 50—54 pCt. der Weichfettalkohole ausmacht. Der Kürze wegen sei vorläufig diese Masse mit »Alkohol 2c« bezeichnet.

Trotz aller Bemühungen gelang es uns bis jetzt nicht, diese Masse ohne chemischen Eingriff weiter zu zerlegen.

Der bei gewöhnlicher Temperatur klar durchsichtige Körper 2c ist in Wasser unlöslich, dagegen in allen anderen Lösungsmitteln leicht löslich, ohne selbst bei starker Abkühlung etwas abzuscheiden. Bei niedrigen Temperaturen wird er undurchsichtig und fester, jedoch ohne Neigung zu krystallinischer Structur. Er giebt sämmtliche Reactionen des Cholesterins, ohne dass es jedoch gelingt, daraus festes Cholesterin zu isoliren, während dies bei der analogen Fraction 3 der Alkohole des Wollwachses leicht gelang[1]). Das Absorptionsspectrum des sogenannten Isocholesterins tritt bei der Cholestolreaction dieses Körpers nicht auf. Löst man wenige Milligramm des Körpers in Eisessig und setzt zur kalten Lösung 4—5 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu, so färbt sich die Lösung ohne Selbsterwärmung schwach rothgelb, wird beim Stehen intensiv grün und zeigt alsdann ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum in Gestalt eines schmalen, tiefdunklen Streifens im Roth zwischen C und d und eines ebenso schmalen, aber viel schwächeren Streifens auf D. Die Farbe hält sich 10—15 Stunden und geht dann durch Grüngelb in Braungelb über; das Spectrum aber ist selbst nach 24 Stunden noch scharf sichtbar. Weder Cholesterin noch Isocholesterin, noch das natürliche Wollfett geben diese Reaction. Es folgt hieraus, dass der Körper, falls er nicht etwa Cholesterin gelöst enthält, was aus weiter unten zu schildernden Gründen sehr unwahrscheinlich ist, vom Cholesterin verschieden sein muss und erst durch die bekannten Reactionen Cholesterin und so die dieses charakterisirenden Erscheinungen liefert.

Da die Cholesterin-Reactionen durchweg mit wasserentziehenden Mitteln bewirkt werden, so lag die Vermuthung nahe, dass hier ein Wasserderivat des Cholesterins vorliegen müsse. Einige weiter unten anzuführende Versuche bestätigten diese Vermuthung. Auch die vorläufigen Orientirungsanalysen weisen auf einen solchen Körper hin.

Durch fractionirte Fällungen dieses Körpers mit Wasser aus alkoholischer Lösung unter starker Abkühlung wurde derselbe in mehrere Fractionen zerlegt, die aber in ihren Eigenschaften und Reactionen sich nicht von einander unterschieden.

Cholesterin löst sich in diesem Körper selbst in der Wärme nur sehr langsam und schwer auf. Beim Erkalten scheidet sich dasselbe in durchsichtigen, rhombischen Blättchen wieder aus.

[1]) Diese Berichte **29**, 2894.

Durch Auflösen des Gemisches in Alkohol und Fällen mit 5—10 pCt. Wasser gelingt es leicht, die ganze Menge des Cholesterins wiederzugewinnen.

Dass man es hier mit einem Körper alkoholischer Natur und nicht etwa mit einem der Verseifung entgangenen Theil des Weichfetts zu thun hat, geht ausser dem oben Gesagten insbesondere auch daraus hervor, dass er sich mit Leichtigkeit schon im offenen Gefässe mit organischen Säuren und Säureanhydriden zu Estern paart.

In Nachstehendem geben wir einige Beobachtungen und Versuche wieder, welche

**die innigen wechselseitigen Beziehungen zwischen dem Körper 2c, Isocholesterin und Cholesterin**

darlegen.

*I. Reactionen des Alkohols 2c, welche zum Isocholesterin und Cholesterin führen.*

1. Die Esterificirung des Körpers 2c geht leicht und vollständig von Statten. Schon beim Digeriren desselben mit 2—3 Theilen Benzoësäureanhydrid auf dem Wasserbade nimmt das Gemisch einen fettartigen Charakter an. Bei längerem Verweilen des Gemisches auf dem Wasserbade entweichen reichlich trockne Dämpfe von Benzoësäure, unter Esterificirung der Mischung. Schneller gelangt man zum Ziel durch 2-stündiges Erhitzen im offenen Gefäss auf 120°. Nach längerem Stehen in der Kälte erhält man ein strahlenförmig krystallinisch erstarrendes Gemenge, das aus überschüssigem Benzoësäureanhydrid, der freien Säure und mindestens drei Estern besteht, von denen zwei fest und hochschmelzbar sind, während der dritte ein hellgelbes, nicht krystallisirendes, klar durchsichtiges Fett darstellt. Das Reactionsproduct wurde in warmem Petroläther gelöst und kurze Zeit auf Eis gestellt. Hierbei scheidet sich fast das gesammte Benzoësäureanhydrid, neben einer kleinen Menge brauner unlöslicher Nadeln, aus. Nach dem Filtriren und Verjagen des Petroläthers lässt man den öligen Rückstand erstarren und digerirt denselben mit wenig Eisessig in der Kälte. Ein grosser Theil des fettartigen Gemisches löst sich auf, während ein kleinerer Theil als weisses Krystallpulver ungelöst zurückbleibt. Nach Beseitigung des Lösungsmittels hinterlässt das Filtrat ein Oel, das noch freie Benzoësäure und eine cumarinähnlich riechende Substanz enthält. Das Oel wurde mit Methylalkohol, in welchem es nur wenig löslich ist, in der Wärme wiederholt gewaschen und darauf getrocknet. Es stellt dann ein geschmeidiges, weiches, klar durchsichtiges, nicht krystallisirendes Fett dar.

Das Gemisch der festen Ester ist leicht löslich in Aceton und Aether, dagegen unlöslich in Methylalkohol, sehr schwer und nur wenig löslich in heissem Alkohol und leicht in kochendem Eisessig,

aus dem es sich nach dem Erkalten in mikroskopischen, langen, hexagonalen Tafeln ausscheidet. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali und dem Ausschütteln der mit Wasser verdünnten alkalischen Flüssigkeit mit Aether, lieferte es weisse, glänzende Krusten, die sich durch das spectroskopische Bild ihrer Cholestolreaction als ein Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin documentirten. Sie wurden durch Methylalkohol, in welchem Isocholesterin viel schwerer löslich ist, getrennt und beide Körper durch ihre charakteristischen Eigenschaften als solche erkannt.

Die vom Aetherextract getrennte alkalische Lösung wurde nach dem Ansäuern nochmals mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten reine Benzoësäure hinterliess.

5 g des Alkohols 2c lieferten 0.8 g = 16 pCt. der festen Cholesterine, von denen ca. $^2/_3$ Cholesterin und $^1/_3$ Isocholesterin waren.

Der fettige Ester ist leicht löslich in Eisessig, dagegen schwer löslich in Alkohol und in Methylalkohol, dnrch welch' letzteren er von den oben genannten Beimengungen leicht befreit werden kann. Er gab bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Benzoësäure und den ursprünglichen Alkohol 2c, der die Cholestolreaction, sowie die oben beschriebene, charakteristische Essigschwefelsäure-Reaction nebst den Spectralerscheinungen mit der ursprünglichen Intensität zeigte.

Sehr bemerkenswerth ist, dass, wenn man die obige Esterificirung bei 190—200° (nach früheren Angaben) unter Druck bewirkt, der aus dem fettartigen Ester isolirte Alkohol nicht mehr die charakteristische Reaction mit Essig-Schwefelsäure giebt.

Die Cholesterine mussten hierbei erst durch Wasserentziehung entstanden sein, da es schlechterdings unmöglich erscheint, dass sich aus der ursprünglichen Masse 2c, die nach den obigen Zahlen nicht weniger als 16 pCt. der festen Cholesterine enthalten müsste, nicht einmal ein geringer Theil davon isoliren lässt. Der Alkohol 2c müsste danach ein hydratisirtes Cholesterin sein.

2. Verdünnt man die oben erwähnte, stark grün gewordene Reactionslösung des Körpers 2c in Essigschwefelsäure mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid, so tritt eine Selbsterwärmung ein und die Lösung zeigt nach etwa einer Stunde, neben dem Cholestolstreifen B im Roth, auch den charakteristischen Streifen D — E des Isocholesterins. Da nun bei der Liebermann'schen Cholestolreaction der Körper 2c den Isocholesterinstreifen nicht zeigt, so musste sich bei dieser combinirten Cholestolreaction neben Cholesterin durch Wasserentziehung auch Isocholesterin gebildet haben.

*II. Veränderungen des sogenannten Isocholesterins, welche zu Reactionen des Cholesterins führen.*

1. Kocht man reines Isocholesterin mit Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder festen Chlorzinks, bis die Lösung unter Ausscheidung von Oeltröpfchen eine constante violet-rothe Farbe angenommen hat und verdünnt sie nach dem Erkalten vorsichtig mit absolutem Alkohol, so löst sich der grösste Theil des Reactionsproductes mit grüner Farbe auf, während die ungelösten Flocken allmählich auf dem Boden des Gefässes zu einem Oel zusammenfliessen. Die grüne alkoholische Lösung zeigt neben dem unveränderten breiten Absorptionsband D — E des Isocholesterins die 2 schmalen Streifen auf B und zwischen d und D des Cholesterins. Der mit Alkohol ausgewaschene ölige Bodensatz giebt in Essigsäureanhydridlösung auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure die Liebermann'sche Cholestolreaction in prachtvollem Farbenwechsel von roth, violet, blau und grün. Bei einem Parallelversuch mit reinem Cholesterin gaben die Reactionsproducte dieselben Farbenerscheinungen, deren Spectra mit den obigen völlig zusammenfielen.

2. Wie früher erwähnt[1]), giebt die Liebermann'sche Cholestolreaction in der Kälte beim Isocholesterin andere Farbenerscheinungen als beim Cholesterin. Erwärmt man jedoch die Lösung des reinen Isocholesterins in viel Essigsäureanhydrid nach Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure schnell bis nahe zum Sieden, so färbt sie sich, wie beim Cholesterin, sofort intensiv grün und zeigt die beiden für das Cholesterin charakteristischen Absorptionsstreifen B und d — D.

*III. Umwandlung des Cholesterins in Alkohol 2c durch Einwirkung von alkoholischem Kali.*

Kocht man reines Cholesterin mit normal-alkoholischer Kalilauge 3—4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, verdünnt mit etwa dem doppelten Volumen 70-procentigen Alkohols und filtrirt nach dem Erkalten das in grösserer Menge ausgeschiedene Cholesterin ab, so lässt sich aus dem Filtrat mit Aether, neben kleineren Mengen Cholesterin, eine blassgelbe Substanz ausziehen, die die oben angeführte Reaction des Alkohols 2c mit Essigschwefelsäure in charakteristischer Weise zeigt.

In weit grösserer und leicht zu fassender Menge erhielten wir diesen Körper unter folgenden Bedingungen:

1.0 g reines Cholesterin wurde mit 50 ccm einer frisch bereiteten, doppeltnormalen, alkoholischen Kalilauge von möglichst geringem Wassergehalt ca. 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht und das Pro-

[1]) Diese Berichte 31, 100.

duct wie oben behandelt. Wir erhielten dabei 0.73 g eines bräunlich gefärbten Cholesterins und 0.27 g eines hellgelben, amorphen, zähen und weichen Körpers, welcher alle Eigenschaften, Farbenreactionen und Spectralerscheinungen des Alkohols 2c in stärkstem Maasse zeigte. Es gelingt also auf diesem Wege, 20 — 25 pCt. des Cholesterins in den Alkohol 2c überzuführen.

Lässt man dagegen 1 — 1½-fachnormal alkoholisches Kali auf reines Cholesterin 3 Stunden im geschlossenen Rohr bei 112 — 115° einwirken, so ist die Reaction eine viel intensivere, und man erhält nach obiger Behandlung, neben unverändertem Cholesterin, eine dunkelbraune theerige Masse, welche die Reactionen des Körpers 2c nicht zeigt und auch die Cholestolreaction unklar und missfarbig erscheinen lässt.

Diese Versuche schliessen den Kreislauf der wechselseitigen Beziehungen der drei oben beschriebenen Cholesterine.

Die Mengenverhältnisse der Körper, in die wir bis jetzt die Alkoholmasse des Weichfetts zerlegt haben, sind folgende:

| | | |
|---|---|---|
| | 100 Theile | der Alkoholmasse geben: |
| 50—54 | » | des Alkohols 2c |
| 11 | » | sogen. Isocholesterin |
| 3—4 | » | Alkohol 2a |
| 6—7 | » | » 2b |
| 24—30 | » | Nichtcholesterine, deren Trennung und nähere Untersuchung uns noch beschäftigen. |

Chemisches Laboratorium der Lanolinfabrik Benno Jaffé und Darmstaedter, Martinikenfelde bei Berlin.

---

## 190. A. Wróblewski: Was ist Osborne'sche Diastase?

(Eingegangen am 21. April.)

In meiner Abhandlung über Diastase[1]) habe ich alle diesbezüglichen Arbeiten von Osborne citirt und nur ganz kurz dabei bemerkt[2]), dass die von ihm erhaltenen Präparate unrein sein mussten. Vor einigen Wochen ist in dieser Zeitschrift ein dadurch hervorgerufener polemischer Aufsatz erschienen[3]). Dies veranlasst mich zum Ergreifen des Wortes, um im Interesse der Wissenschaft etwas Licht auf die Osborne'schen Arbeiten zu werfen.

Wir werden vor Allem sehen, wie Osborne polemisirt. Er behauptet, dass ich »die stärkeumwandelnde Kraft einer Proteose zu-

---

[1]) Zeitschr. für physiol. Chem. **24**, 173. [2]) l. c. S. 219.

[3]) Diese Berichte **31**, 254. Ich war durch Berufsbeschäftigungen verhindert, die Antwort früher zu veröffentlichen.

schreibe«, während er dieselbe »mit dem coagulirbaren Eiweiss, Leucosin, innig verbunden fand.« Thatsächlich habe ich aber nie gesagt, dass Diastase eine Proteose sei und in meiner Classification der Proteïnstoffe sind Enzyme von den Proteosen ganz getrennt. Es steht dagegen bei mir am Schlusse des Kapitels »Die Eigenschaften der Diastase« Folgendes geschrieben: »Allen diesen Eigenschaften nach steht Diastase den Albumosen ziemlich nahe, was auch nach den Ergebnissen der zuverlässigeren Arbeiten für manche anderen Enzyme gilt.« Diese Eigenschaften habe ich ermittelt, erstens an einer Lösung der Diastase, welche aus dem durch Quecksilberkaliumjodid bewirkten Niederschlage erhalten wurde und demnach von Kohlenhydraten frei war, und ausserdem an den Präparaten, die auf eine sehr mühsame Weise dargestellt waren [1]). Diese Präparate waren ein Gemenge von Araban und von einer Proteose. Dass diese Präparate keine Beimengungen von den Albuminen und Globulinen enthielten, beweist der Umstand, dass ihre Lösungen keine Spur von einem Coagulat aufwiesen, weder nach dem einfachen Kochen, noch nach dem vorherigen Zusatze von Essigsäure. Diese Lösungen gaben mit Bleiacetat keine Fällung, wurden weder durch Natriumchlorid noch durch Natriumsulfat ausgesalzen und gaben mit Salpetersäure eine im Ueberschusse des Reagens lösliche Trübung. Daraus ist ersichtlich, dass die beschriebenen Präparate nur einen albumoseähnlichen Proteïnkörper enthalten konnten. Das Erkennen der Eigenschaften des Proteïnstoffes wurde dadurch erleichtert, dass ich das Verhalten der Lösungen von dem reinen Pentosan und von seinem Gemenge mit diesem Proteïnstoffe gegenüber verschiedenen Reagentien vergleichen konnte. Dagegen polemisirt Osborne mit folgenden Worten: »Da diese Eigenschaften nur solche sind, wie sie auch an einer Mischung von wasserlöslichen Eiweisskörpern des Malzes erhalten werden, so bedürfen sie bei der weiteren Betrachtung keinerlei Erwähnung.« Diese Art von Polemik kann nur gegen Osborne sprechen.

Das von mir beschriebene Kohlenhydrat ist bei Osborne zum ersten Male in seiner Polemik erwähnt. Er will aber ein Kohlenhydrat in den Händen haben, welches »nach der Fällung durch Ammonsulfat fast vollständig unlöslich in kaltem Wasser ist.« Dies entspricht indessen den Thatsachen nicht, da die Eigenschaften des Arabans bei der Fällung nicht verändert werden, — was für einen Chemiker klar ist, — und da das Pentosan wie vor, so auch nach dem Aussalzen noch etwas leichter, als Diastase in kaltem Wasser und in einer 0.2-procentigen Pottaschelösung löslich ist.

Demnach müssen wir zum Schlusse gelangen, dass das Araban aus den Osborne'schen Präparaten nicht fortgeschafft wurde, dass

[1]) Diese Berichte 30, 2290. Zeitschr. für physiol. Chem. l. c.

dieselben ein Gemenge darstellten, und nicht reiner, als diejenigen von Lintner und Loew waren.

Was die diastatische Wirksamkeit der Präparate anbetrifft, so kann ich Folgendes sagen.

Solange die Diastase in ganz reinem Zustande nicht genau untersucht ist, halte ich ihre amylolytische Wirksamkeit für keinen genauen Maassstab der Reinheit der Präparate, weil diese Wirksamkeit von so mannichfaltigen Umständen und vor allem von der Anwesenheit der Neutralsalze abhängig ist, sodass z. B. die dialysirten Präparate schwächer wirken, als die nicht dialysirten. Meine Präparate waren in dieser Beziehung sehr weit gereinigt. Ich habe oft beobachtet, dass die Löslichkeit der Proteïnstoffe und Kohlenhydrate vom Salzgehalte der Lösung abhängig ist. In sehr salzarmen Lösungen ist es beinahe unmöglich, viele von diesen Substanzen mit Alkohol niederzuschlagen, und dann ist keine Rede von einer Löslichkeit nur in einem 50—60-procentigen Alkohol. Wenn wir von der Fällbarkeit dieser Substanzen im Weingeist von gewisser Concentration sprechen, so verstehen wir darunter auch einen bestimmten Salzgehalt der Lösung. Osborne giebt an, dass seine Präparate auch nach der Dialyse nur in einem 50—60-procentigen Alkohol löslich waren, woraus wir schliessen müssen, dass diese Präparate durch die Dialyse nicht weit genug gereinigt wurden, dass sie nicht wenig von den Mineralstoffen enthielten. Osborne hat wohl ohne Umstände Mineralstoffe zugesetzt, um die Wirksamkeit seiner Präparate zu erhöhen[1]).

Wie Osborne seine Bestimmungen der diastatischen Wirksamkeit gemacht hat, erwähnt er nicht; es ist aber sofort ersichtlich, dass seine Bestimmungsmethode auf einem ganz anderen Principe, als die meinige beruhen musste, und dass die von ihm erhaltenen Zahlen mit den meinigen nicht vergleichbar sind.

Bei mir wirkt bei jeder Bestimmung 0.01 g vom Diastasepräparate auf 1 g löslicher Stärke bei 40°. Unter diesen Umständen werden, unabhängig von der Wirkungsdauer, nicht mehr als 65—68 pCt. der angewandten löslichen Stärke verzuckert. Wenn ich bei einem Präparate gefunden habe, dass es nach 8-stündiger Digestion 65 pCt. der löslichen Stärke verzuckerte, so war es das Maximum der Wirkung, und ich habe nach 16 Stunden nicht viel mehr gefunden.

---

[1]) The chemical nature of diastase. The Conn. Agric. exper. St. 1894, p. 195. » . . . The diastatic power of this preparation was 86, but, as it was afterward found to contain a comparatively small amount of ash, the test was repeated with the addition of a few milligrams of sodium chloride and then found equal to 150.«

Ein Chemiker wird doch keinen Zweifel daran haben[1]), dass, wenn ich 1 g von löslicher Stärke und 0.01 g von einem Diastasepräparate genommen habe, dieses Präparat keine 2000-fache Menge seines Gewichtes von Maltose erzeugen konnte.

In der Arbeit von Osborne haben wir eine Illustration dazu, was Herbert Spencer von der Schädlichkeit der vorausgesetzten Hypothesen gesagt hat. In seiner Mittheilung sagt nämlich Osborne, dass er zur Trennung der Proteïnstoffe von den Kohlenhydraten das Aussalzen als die rationellste Methode angewendet hat[2]). Diese, wie wir jetzt wissen, falsche vorausgesetzte Hypothese diente ihm als Wegweiser nicht nur in dieser Arbeit, sondern auch bei der Darstellung der Proteïnstoffe verschiedener Getreidearten[3]).

K. K. allg. Unters.-Anst. f. Lebensmittel in Krakau.

## 191. A. Wróblewski: Ueber die chemische Beschaffenheit der amylolytischen Fermente.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 4. April 1898.]

(Eingegangen am 21. April.)

Meine bisherigen Beobachtungen betreffen Diastase, Takadiastase, Invertin und zum Theil Ptyalin.

Diastase. Was Diastase anbetrifft, so wurden in einer schon publicirten Arbeit[4]) genügende Beweise dafür gebracht, dass Diastase den Proteïnstoffen angehört. Vor Kurzem habe ich eine neue Untersuchungsreihe über die Diastase vorgenommen, mit der Absicht, dieses Ferment in einem ganz reinen und unveränderten Zustande zu erhalten, aber bisher standen sehr grosse Schwierigkeiten bei der Isolirung der reinen und ganz unveränderten Diastase aus ihrer Verbindung mit dem Jodkaliumquecksilberjodid im Wege. Nach den in verschiedenen Richtungen angestellten Proben habe ich die Methode der fractionirten Aussalzung angewendet.

---

[1]) Osborne, Die chemische Natur der Diastase. Diese Berichte **31**, 255.

[2]) »The most rational method is first to separate the proteïds from the carbohydrates and other soluble substances by saturating the extract with ammonium sulphate, thereby precipitating the ferment and proteïds together . . .« l. c. pg. 194.

[3]) Diese Bemerkungen beziehen sich nicht auf die Arbeit von Chittenden und Osborne: Die Proteïde des Maiskornes.

[4]) Diese Berichte **30**, 2289.

Aus den neuen Versuchen geht hervor, dass beim Sättigen der Lösung mit Hülfe von Natriumchlorid oder Natriumsulfat unter Zusatz von wenig Essigsäure oder sogar Salzsäure und Erwärmen bis 60° kein Niederschlag entsteht. Wenn ich aber zu einer Lösung, welche Diastase neben dem Arabane enthielt und nach einer früher von mir beschriebenen Methode aus dem Malze dargestellt wurde, eine gesättigte Ammoniumsulfatlösung tropfenweise zusetzte, so trat ein Moment ein, in welchem die vorher vollkommen klare Flüssigkeit nach dem Zusatz neuer Mengen des Reagens getrübt wurde. Nach einiger Zeit hat sich diese Trübung in Form von gelblichen Flöckchen auf dem Boden des Gefässes gesammelt. Die Flüssigkeit enthielt ca. 50 pCt. schwefelsaures Ammonium in Lösung. Der erhaltene Niederschlag wurde mit einer 54-procentigen Lösung von schwefelsaurem Ammonium ausgewaschen. Auf diese Weise wurde eine kleine Menge Substanz gesammelt, welche ich als Präparat 1 bezeichnen werde. Nachher wurde das Filtrat von diesem Niederschlage mit soviel gesättigter Lösung des schwefelsauren Ammoniums versetzt, bis die Flüssigkeit 60 pCt. von diesem Salze enthielt. Der entstandene Niederschlag bildete das Präparat 2. Das Filtrat von diesem Niederschlage ist mit gepulvertem Ammoniumsulfat gesättigt und aus dem entstandenen Niederschlage das Präparat 3 erhalten worden. Es hat sich nach der durchgeführten Prüfung erwiesen, dass im Präparate 3 nur das Pentosan, in 2 ein Gemisch vom Pentosan mit Diastase und in 1 nur Diastase enthalten war. Die Anwesenheit von Diastase in den Präparaten konnte ich mit Hilfe des Millon'schen Reagens und der charakteristischen diastatischen Wirkung erkennen. Ein Tropfen von der Lösung des Präparates 1 wurde zu einer Lösung von 0.1 g löslicher Stärke zugesetzt, diese Flüssigkeit gab nach dem Verlauf von 2—3 Minuten keine Jodreaction mehr, sie reducirte dafür Fehling'sche Lösung sehr stark. Eine so starke diastatische Wirkung habe ich bisher zum ersten Male beobachtet.

Wegen Mangels an Material konnte ich nur wenige Eigenschaften von dieser in hohem Grade gereinigten und unveränderten Diastase untersuchen. Diastase löst sich ziemlich leicht im Wasser, sie gerinnt bei dem Aufkochen ihrer Lösungen weder direct, noch nach dem vorherigen Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure; erst nach dem Zusatze grösserer Mengen Salzsäure gerinnt sie beim Aufkochen in Form von leichten feinen Flöckchen. Sie giebt bei der Salpetersäureprobe eine leichte, im Ueberschusse des Reagens lösliche Trübung. Die Millon'sche Reaction giebt sie leicht und sehr deutlich, die Xanthoproteïnreaction ebenfalls leicht, die Biuretreaction mit der Rosafarbe und einem amethystvioletten Ton; mit Quecksilberchlorid giebt sie keinen Niederschlag, nur eine leichte Trübung, die nach dem Zusatze von Natriumchlorid verschwindet. Diastase giebt

mit Gerbsäure eine voluminöse Fällung, die in einer sogar sehr verdünnten Natronlauge löslich ist. Eine solche schwach alkalische Lösung, bei 50° an der Luft digerirt, wird nur sehr schwach dunkler. Ich habe den folgenden Versuch angestellt, um zu erfahren, ob Diastase in diesem Zustande, trotz der Anwesenheit des Gerbstoffs, ihre charakteristischen Eigenschaften behalten hat.

Eine Lösung von 0.1 g löslicher Stärke wurde mit ein paar Tropfen einer Gerbsäurelösung versetzt; den Niederschlag, welcher dabei entstand, habe ich in einer sehr verdünnten Natronlauge gelöst. Die so erhaltene Lösung habe ich mit einer auf ähnliche Weise dargestellten Diastaselösung vermischt und bei der Temperatur von 50° digerirt. Nach dem Verlauf von einer Stunde schon gab diese Lösung eine Reduction mit dem Fehling'schen Reagens, nach vier Stunden reducirte sie stark.

Dieser mehrmals wiederholte Versuch beweist uns, dass Diastase auch in Anwesenheit der Gerbstoffe ihre Wirkung ausüben kann, wenn nur die Reaction schwach alkalisch ist.

Man könnte vermuthen, dass ähnliche Verhältnisse auch in den Pflanzen vorkommen können, wo ohne Zweifel Diastase oft neben den Gerbstoffen sich befindet.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zu den Eigenschaften der Diastase zurück. Diese Eigenschaften bestätigen die früher von mir ausgesprochene Ansicht[1]), dass Diastase ein Proteïnstoff ist, welcher von den bekannten Proteïnkörpern den Proteosen am nächsten zu stehen scheint.

In wie weit das Präparat 1 rein war, ist daraus ersichtlich, dass es keine Kohlenhydrate enthielt: die angestellten Reactionen haben darin keinen fremden Proteïnkörper entdeckt; aus der ganzen Darstellungsweise ersehen wir, dass die Verunreinigung mit irgend einem anderen, bekannten, organischen Körper unmöglich ist. Die einzige wahrnehmbare Verunreinigung ist das schwefelsaure Ammonium. Es ist ausserdem bis jetzt nicht ermittelt worden, ob die gelbliche Färbung von Präparat 1 der Diastase eigen ist.

Um allen Zweifel daran, dass Diastase ein Proteïnstoff ist, zu zerstreuen und um eine Vorstellung über die Reinheit des erhaltenen Präparates zu gewinnen, war es nöthig, eine Elementaranalyse dieses Körpers auszuführen. Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Menge Material auf folgende Weise gewonnen. 10 g von einem aus dem Malze erhaltenen Präparate, welches ein Gemisch vom Pentosan und der Diastase bildete, wurde mit Wasser zerrieben, filtrirt und zum klaren Filtrat 2 Vol. von einer gesättigten Ammoniumsulfat-Lösung zugesetzt. Nach dem sorgfältigen Auswaschen des gebildeten Niederschlages mit

[1]) Diese Berichte **30**, 2289.

demselben Reagens habe ich ihn in einer kleinen Quantität Wasser gelöst und im Laufe von vier Tagen dialysirt. Nachdem die dialysirte Flüssigkeit keine Trübung mehr mit Chlorbaryum gab, wurde sie mit Alkohol und Aether versetzt, der erhaltene Niederschlag mit Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Eine Quantität von 0.2375 g erlaubte nur eine Stickstoffbestimmung auszuführen. Die erhaltene Zahl — 16.53 pCt. N — spricht ebenfalls dafür, dass hier ein nicht merkbar verunreinigter Proteïnkörper vorliegt.

Zum Zwecke der weiteren Untersuchung der Diastase beabsichtige ich, in der nächsten Zukunft grössere Mengen vom Präparate 1 zu sammeln.

Takadiastase. In ähnlicher Weise wie für die Diastase wurde der Beweis der Proteïnnatur auch für ein vom Pilze Aspergillus oryzae erzeugtes Ferment, die Takadiastase, durchgeführt[1]).

Das bei der Untersuchung angewandte Präparat stellt ein ganz rohes Material dar, ein grosser Theil davon ist in Wasser unlöslich; es enthält 44 pCt. Asche, in welcher die Phosphorsalze überwiegen, es wirkt amylolytisch, bildet ein Gemisch von verschiedenen chemischen Körpern, unter welchen sich Kohlenhydrate und Proteïnstoffe befinden.

300 g von diesem Präparate wurden mit 1 L Wasser zerrieben, aus dem Filtrate wurde mit Alkohol ein bräunlicher, klebriger Niederschlag erzeugt, welcher nach dem Erwärmen mit Salzsäure die Fehling'sche Lösung reducirte. In der Lösung von diesem Niederschlage vermochte ich mit dem Brücke'schen Reagens Kohlenhydrate von den Proteïnstoffen zu trennen. Eine kleine Menge des Kohlenhydrates, welches aus dem Filtrate von dem mit Jodkaliumquecksilberjodid erzeugten Niederschlage erhalten wurde, gab sehr leicht nach dem Erwärmen mit Salzsäure und Phloroglucin eine kirschrothe Färbung, was für die Anwesenheit von Pentosen in dem untersuchten Complex spricht. Was die andern Eigenschaften dieses Kohlenhydrates anbetrifft, so habe ich bis jetzt nur das bemerkt, dass es mit Bleiessig einen dicken Niederschlag giebt.

Nach dem Lösen des erwähnten bräunlichen Niederschlages in Wasser, Aussalzen mit Ammoniumsulfat und solange fortgesetztem Dialysiren, bis

[1]) Ein Pfund von Takadiastase, welche in der Medizin Anwendung findet, wurde mir von der Firma Parke, Davis & Co. in Detroit zugeschickt mit der Bitte, eine chemische Untersuchung dieses Fermentes durchzuführen. Nach einer Privatmittheilung vom Entdecker dieses Fermentes und Leiter seiner Production, Hrn. Jokichi Takamine, wurde das zugesandte Präparat aus der Kultur vom genannten Pilze auf Weizenkleie erhalten.

die dialysirende Flüssigkeit keine Trübung mehr mit Chlorbaryum gab, habe ich eine sehr schwache Lösung von Takadiastase erhalten. Nach dem Fällen und Auswaschen mit Alkohol und Aether wurde ein gelbes Präparat dargestellt, welches amylolytisch wirkte, Eiweissreactionen gab und nur sehr kleine Mengen von Kohlenhydrat enthielt; hiervon konnte ich mich durch die Fällung der Takadiastase mit dem Brücke'schen Reagens und Zusatz von Alkohol und Aether zum Filtrate überzeugen, wobei nur ein spärlicher Niederschlag entstand, der diastatisch unwirksam war. Das ganze Verhalten der Takadiastase spricht dafür, dass wir es mit einem Proteïnkörper zu thun haben. Es bleibt zu ermitteln, ob dieses Ferment, welches durch Aspergillus oryzae erzeugt wird, identisch mit der Malzdiastase ist. Die Lösung dieser Frage und die nähere Untersuchung des erwähnten Kohlenhydrates bildet meine nächste Aufgabe[1]).

Invertin. Für das Invertin hat Barth einen Stickstoffgehalt von 6 pCt., Donath von 9.30 pCt., Adolf Mayer von 4.30 pCt. angegeben[2]), was entschieden dagegen sprechen sollte, dass Invertin ein Proteïnstoff sein könnte. Ich habe zur Lösung dieser Frage zuerst ein Invertinpräparat von Merck, welches aus Presshefe dargestellt war, zur Untersuchung angewendet und konnte mich nach dem Fällen der Proteïnstoffe mit dem Brücke'schen Reagens überzeugen, dass dieses Präparat beträchtliche Mengen von einem Kohlenhydrat enthält, welches Fehling'sche Lösung nur nach dem Aufkochen mit Salzsäure reducirt, mit Bleiacetat gefällt, mit Ammoniumsulfat ausgesalzen wird, keine Jodreaction giebt, mit Salzsäure und Phloroglucin nur eine Braunfärbung erzeugt und die Polarisationsebene stark nach rechts dreht; nach der Inversion bleibt aber nur eine ganz geringe Rechtsdrehung. Dieses Kohlenhydrat wirkt nicht invertirend, es dialysirt schwer, aber leichter als die Proteïnstoffe. Wir haben hier mit einem Kohlenhydrat zu thun, welches, wenigstens nach den bisherigen spärlichen Beobachtungen, mit irgend einem von den bekannten Kohlenhydraten nicht identisch zu sein scheint.

Zur Darstellung von möglichst reinem Invertin wurden 60 g vom Präparate Merck mit 600 ccm Wasser zerrieben; im Filtrate wurde ein Niederschlag mit Alkohol erzeugt, dieser Niederschlag in Wasser gelöst und die Lösung mit schwefelsaurem Ammonium gesättigt. Den entstandenen Niederschlag habe ich in einer kleinen Quantität Wasser gelöst und solange dialysirt, bis die dialysirte Flüssigkeit keine Trübung mehr mit Baryumchlorid gab. Dann wurde das Invertin unter Zusatz gleicher Volumina Alkohol und Aether nieder-

[1]) Bei der Untersuchung der Takadiastase war mir Hr. Thadeus Pająk behilflich.

[2]) E. Bourquelot, Les ferments solubles, 1896, Paris.

geschlagen. Das erhaltene Präparat enthält kein Kohlenhydrat, augenscheinlich wurde es durch das lang andauernde Dialysiren entfernt. Das auf diese Weise erhaltene Invertin giebt die Millon'sche Reaction, Biuretreaction, invertirt Rohrzucker sehr stark, sodass ein Tropfen seiner Lösung im Laufe von 3 Minuten bei 38° ca. 3 g Rohrzucker in der Lösung spaltet.

Eine kleine Invertinmenge habe ich auch unmittelbar aus der Hefe erhalten.

1/4 ff. Presshefe wurde im Laufe von einigen Stunden mit der doppelten Menge von vollständig reinem Seesand und einer kleinen Quantität von 20-procentigem Alkohol zerrieben und im Laufe von 24 Stunden mit 20-procentigem Alkohol extrahirt. Zum Filtrate habe ich ein Volum Alkohol und ein Volum Aether zugesetzt, wobei ein spärlicher, leichter, schneeweisser Niederschlag entstand, welcher sehr stark invertirend wirkte und einen Proteïnstoff darstellte, der mit kleinen Mengen Kohlenhydrat verunreinigt war. Nach der Behandlung dieses Niederschlages auf eine ähnliche Weise, wie es früher mit dem Merck'schen Präparate geschah, habe ich nach dem Dialysiren, Filtriren durch eine Chamberland-Kerze und Niederschlagen mit Alkohol und Aether eine sehr kleine Quantität von einem stark wirksamen Proteïnstoffe erhalten.

Das Vorhandensein eines Kohlenhydrates in den wenig gereinigten Invertinpräparaten erklärt uns, warum Barth, Donath, Mayer u. A. bei den Elementaranalysen ihrer Präparate so niedrige Zahlen für den Stickstoff gefunden haben, und warum sie das Invertin als verschieden von den Proteïnkörpern angesehen haben.

Hüfner und andere Forscher waren der Meinung, dass Fermente und unter ihnen Invertin aus den Eiweissstoffen durch Oxydationsprocesse entstehen, und dass sie als Oxydationsproducte viel mehr Sauerstoff und weniger Stickstoff, als ihre Muttersubstanzen enthalten müssen. Man führte als Beweis dafür die wichtige Rolle an, welche die Anwesenheit des Sauerstoffs bei der Entstehung der Fermente spielen sollte. Der Sauerstoff sollte auch für die enzymotischen Processe nothwendig sein. Die Thatsachen, welche ich in dieser Mittheilung vorlege, sprechen ausdrücklich dafür, dass die amylolytischen Fermente keine Oxydationsproducte der Eiweissstoffe bilden. Dass zur enzymotischen Wirkung kein Sauerstoff nothwendig ist, ersehen wir aus den Untersuchungen von Godlewski und Polzeniusz[1]) »über Alkoholbildung bei der intramolekularen Athmung höherer Pflanzen«, welche bewiesen haben, dass die Diastase und das Invertin ohne Luftzutritt in den Erbsensamen entstehen und ihre Wirkung ausüben können.

[1]) Anzeiger d. Acad. d. Wissensch. in Krakau, Juli 1897.

Das erwähnte Kohlenhydrat stellt an und für sich einen interessanten Körper dar. Was für eine Rolle ihm in dem Leben der Hefe zuertheilt ist, ob es ein Stoffwechselproduct derselben ist, das sind die sich aufdrängenden Fragen.

In Bezug auf die Thatsache, dass Diastase, Takadiastase und Invertin in Begleitung von Kohlenhydraten angetroffen werden, welche gewisse, ähnliche, physikalische Eigenschaften wie diese Körper besitzen, könnte die Frage auftauchen, ob diese Kohlenhydrate, wenn sie auch unwirksam sind, doch bei der Wirkung der erwähnten Fermente irgend eine für uns unbekannte Rolle spielen. Ausser den in dieser Mittheilung erwähnten, spricht dagegen auch die Thatsache, dass ein verwandtes Ferment, das Ptyalin, von keinem Kohlenhydrate begleitet wird, wie ich es für die Merck'schen, aus dem Hundepepsin dargestellten Präparate constatiren konnte. Dasselbe Resultat ergab die eingehende Prüfung einer kleinen Ptyalinmenge, die aus 100 ccm menschlichen Mischspeichels dargestellt wurde.

K. K. allg. Unters.-Anst. f. Lebensmittel in Krakau.

## 192. Ferd. Keppler: Zur Kenntniss des Phenyljodidchlorids.

(Eingegangen am 6. April.)

Das von Willgerodt entdeckte Phenyljodidchlorid ist bekanntlich eine sehr wenig beständige Substanz. Unter Anderem berichtet Willgerodt[1]) über diese Substanz auch, dass sie sich beim Aufbewahren in einem mit Glasstopfen versehenen Gefässe für immer zu halten scheine.

Ueberraschend war daher die Beobachtung, dass ein in festverschlossenem Glasgefässe und im Dunkeln aufbewahrtes Präparat von Phenyljodidchlorid nach ca. sechswöchentlicher Aufbewahrung sich nur noch als braungefärbte Flüssigkeit vorwies, und beim Oeffnen des Gefässes Salzsäuregas unter starkem Druck entwich. Offenbar hatte hier in dieser Zeit das in dem Phenyljodidchlorid nur locker gebundene Chlor substituirend eingewirkt.

Diese Beobachtung veranlasste nun folgende Versuche:

30 g aus ganz reinem und farblosem Jodbenzol (von der Firma Kahlbaum bezogen) in bekannter Weise erhaltenes Phenyljodidchlorid wurden in 3 Glasröhren eingeschlossen und Rohr 1 ganz im Dunkeln aufbewahrt, Rohr 2 dem zerstreuten Tageslichte und Rohr 3 möglichst dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Die Beobachtung

[1]) Journ. für prakt. Chem. **33**, 154. Diese Berichte **25**, 3494.

ergab, dass der Inhalt des ersten Rohres im Laufe zweier Monate allmählich unter Bräunung sich völlig verflüssigte, und dasselbe war der Fall bei dem Inhalte des 2. Rohres schon in einem Monate. Der Inhalt des 3. Rohres wurde nach 4 bis 5 Stunden unter Bräunung weich und schmierig, während in der Röhre sich in geringem Maasse Joddämpfe durch leichte Violetfärbung bemerkbar machten. Am dritten Tage endlich war der Inhalt des dritten Rohres auch völlig verflüssigt.

Beim Oeffnen der drei Röhren entwich unter bedeutendem Drucke eine grosse Menge Chlorwasserstoff und beim Abkühlen des Röhreninhaltes schied sich eine feste Substanz ab, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol in grossen weissen Blättern vom Schmp. 55 — 56° erhalten wurde. Die Substanz erwies sich sowohl jod- als auch chlor-haltig und lieferte bei der Halogenbestimmung nach Carius folgende Werthe:

0.6446 g gaben 1.018 g Halogensilber, nach dem Behandeln im Chlorstrome blieben zurück 0.7709 g Chlorsilber.

$C_6H_4ClJ$. Ber. Cl 14.2, J 53.13.
Gef. » 14.63, » 53.28.

Der Schmp. 55—56° charakterisirt die Substanz als *p*-Chlorjodbenzol.

Dieses wurde erhalten von Griess[1]), ferner von Beilstein und Kurbatow[2]) durch Ersatz der Amidogruppe im Jod- resp. Chlor-Anilin durch Chlor resp. Jod.

Offenbar wirken also beim Aufbewahren des Phenyljodidchlorids im geschlossenen Glasrohr die beiden an Jodbenzol locker angelagerten Chloratome substituirend auf jenes ein unter Bildung von Salzsäure und *p*-Chlorjodbenzol.

Wie weitere Versuche ergeben haben, lässt sich das Phenyljodidchlorid gut aufbewahren, wenn man in einem offenen Exsiccator auf den Boden desselben das Phenyljodidchlorid bringt, darüber eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure stellt und möglichst im Dunkeln oder bei nur geringem Lichtzutritte aufbewahrt.

15 g derartig aufbewahrtes Phenyljodidchlorid waren nach achtwöchigem Aufbewahren äusserlich völlig unverändert und das Gewicht dieser Menge hatte durch Chlorabgabe nur um ca. 0.3 g abgenommen.

Stuttgart. Laboratorium für allgem. Chemie der königl. techn. Hochschule.

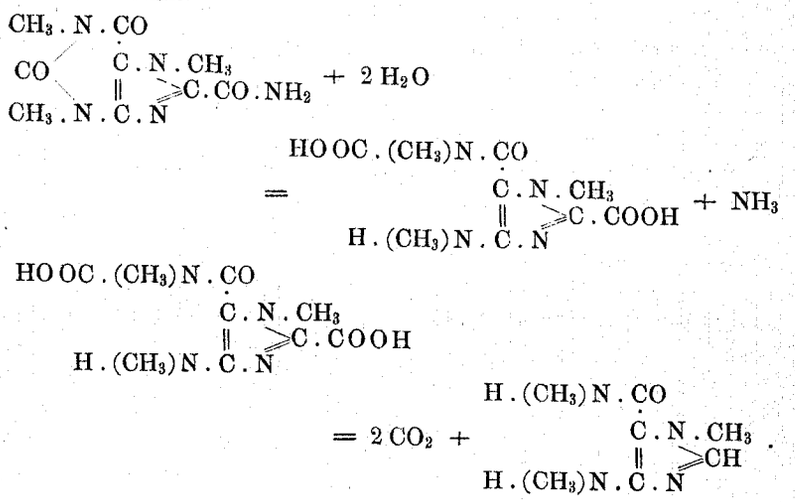
[1]) J. 1866, 455. [2]) Ann. d. Chem. 176, 33.

## 193. Alfred Einhorn und Eduard Baumeister: Ueber einige Derivate des Caffeïns.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nach Gomberg's[1]) Angaben, welche wir durchaus bestätigen können, bildet sich beim Digeriren einer verdünnten alkoholischen Lösung von Chlorcaffeïn mit Cyankalium nicht das Nitril, sondern direct das Carbonsäureamid des Caffeïns, welch' letzteres sich durch Erwärmen mit Schwefelsäure oder durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die saure Lösung in die Caffeïncarbonsäure überführen lässt. Andererseits erhält man nach Maly und Andreasch[2]) beim Erwärmen von Caffeïn mit Alkalilauge durch Aufspaltung des Dimethylalloxankerns die Caffeïdinmonocarbonsäure, es lag daher nahe, dass die Einwirkung ätzender Alkalien auf das Caffeïncarbonsäureamid zur Caffeïdindicarbonsäure führen würde, was in der That der Fall ist, und insbesondere auch dadurch bewiesen wird, dass die entstehende neue Säure schon beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Caffeïdin zerfällt.



Caffeïdindicarbonsaures Natrium.

Werden 10 g Caffeïncarbonsäureamid mit 56 g 11-procentiger Natronlauge bis zur vollständigen Lösung etwa ½ Stunde zum Sieden erhitzt, und trägt man dann in die erkaltete Flüssigkeit, die nur noch wenig nach Ammoniak riecht, 8 g festes Aetznatron ein, so scheidet sich ein Theil des Natriumsalzes als weisser, flockiger Niederschlag

[1]) Americ. Chem. Journ. 17, 402. [2]) Wiener Monatshefte 4, 231.

ab, den man vermittelst der Saugpumpe abfiltrirt. Auf Zusatz von weiteren 9 g Aetznatron fällt aus dem Filtrat der Rest des Salzes vollständig aus, sodass man nach dem Trocknen auf Thon im Ganzen ca. 13 g schwach gelblich gefärbtes, rohes Salz erhält, welches man durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol reinigt, wobei kleine, weisse, prismatische Nadeln entstehen, die sehr leicht in Wasser löslich sind, bei gewöhnlicher Temperatur 3 Mol., nach dem Trocknen bei 120° jedoch nur 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

$C_9H_{10}N_4O_5 . Na_2 + 3\,aq.$ Ber. Na 12.99. Gef. Na 12.84.
$C_9H_{10}N_4O_5 . Na_2 + 1\,aq.$ Ber. aq 5.08, Na 14.46.
Gef. » 4.7, » 14.45.

Caffeïdindicarbonsaures Silber, $C_9H_{10}N_4O_5Ag_2$.

Dasselbe fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Natriumsalzes als gelatinöser, weisser, amorpher Niederschlag aus, der bei 100° getrocknet sich gelblich färbt.

$C_9H_{10}N_4O_5Ag_2$. Ber. Ag 45.95. Gef. Ag 45.59.

Caffeïdindicarbonsäure, $C_9H_{12}N_4O_5 + 1\,aq.$

Fügt man vorsichtig zu einer kalt gehaltenen, concentrirten Lösung von caffeïdindicarbonsaurem Natrium concentrirte Salzsäure, so scheidet sich die freie Säure als feinkrystallinischer, weisser Niederschlag ab, der in kaltem Wasser unlöslich ist und, nach dem Auswaschen damit, im Exsiccator getrocknet und als Rohproduct, das bei 141° unter Gasentbindung schmilzt, analysirt wurde. Die Säure enthält 1 Mol. Wasser.

$C_9H_{12}N_4O_5 + 1\,aq.$ Ber. C 39.4, H 5.1, N 20.43.
Gef. » 38.98, » 5.36, » 20.33.

Kocht man die Säure einige Zeit mit Wasser, so spaltet sie Kohlensäure ab, und es entsteht eine klare Lösung, die beim Eindunsten einen Syrup hinterlässt, aus welchem sich mit Aetzkali Caffeïdin als allmählich erstarrendes Oel abscheiden lässt, das man zweckmässig durch Extraction mit Chloroform isolirt und dessen Menge etwa die Hälfte des Gewichts der angewandten Säure beträgt. Zur Identificirung wurde die Base in das Sulfat verwandelt, welches aus verdünntem Alkohol in kurzen dicken Prismen vom Schmp. 222° krystallisirt, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber unlöslich sind und genau übereinstimmen mit dem Caffeïdinsulfat, welches nach Maly und Andreasch's Vorschrift zum Vergleich dargestellt wurde.

Wie sich das Chlorcaffeïn nach den Untersuchungen Cramer's[1]) mit primären Basen umsetzt, ebenso reagirt dasselbe auch mit secun-

[1]) Diese Berichte **27**, 3089.

dären Basen, wenn man 1 Theil des gechlorten Alkaloïds mit etwas mehr, als der 2 Mol. entsprechenden Menge der secundären Base in Spritlösung 4 — 6 Stunden auf 130—180° im Rohr erhitzt. Zur Isolirung dunstet man aus der Reactionsmasse den Alkohol ab, wäscht den Rückstand, den man eventuell vorher noch mit Salzsäure behandelt, mit Wasser aus und krystallisirt ihn dann, wenn nicht eine besondere Behandlung erforderlich ist, direct aus verdünntem Alkohol um[1]).

Piperidylcaffeïn, $C_8H_9N_4O_2 . C_5H_{10}N$.

Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 142° und ist selbst in heissem Wasser unlöslich, in verdünnter Salzsäure löst es sich jedoch auf.

$C_8H_9N_4O_2 . C_5H_{10}N$. Ber. C 56.3, H 6.8.
Gef. » 55.7, » 7.01.

Diäthylaminocaffeïn.

Dasselbe krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen Prismen, die bei 91° zu sintern beginnen und bei 109° schmelzen. In concentrirter Salzsäure löst sich die Verbindung auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus.

$C_8H_9N_4O_2 . C_4H_{10}N$. Ber. C 54.34, H 7.02, N 26.42.
Gef. » 54.17, » 7.16, » 26.6.

Dipropylaminocaffeïn.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 95°, die sich in Salzsäure lösen und mit Wasser wieder ausfallen.

$C_8H_9N_4O_2 . C_6H_{14}N$. Ber. C 57.33, H 7.84, N 23.88.
Gef. » 57.25, » 7.83, » 24.05.

Diamylaminocaffeïn.

Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine Nadeln vom Schmp. 99.5°, die aus concentrirter salzsaurer Lösung auf Zugabe von Wasser wieder abgeschieden werden.

$C_8H_9N_4O_2 . C_{10}H_{22}N$. Ber. C 61.89, H 8.88, N 20.06.
Gef. » 61.68, » 8 9, » 20.16.

Dibenzylaminocaffeïn.

Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 162° und verhält sich gegen Säuren wie die vorhergehenden Verbindungen.

$C_8H_9N_4O_2 . C_{14}H_{14}N$. Ber. C 67.87, H 5.91, N 18.29.
Gef. » 67.5, » 5.8, » 18.29.

---

[1]) Die näheren Angaben sind in der Dissertation des Hrn. E. Baumeister: »Ueber einige Derivate des Caffeïns«, München 1898 bei Val. Höfling, nachzusehen.

Benzylaminocaffeïn.

Im Anschluss an das Dibenzylaminocaffeïn wurde auch das Benzylaminocaffeïn dargestellt und zu dem Zweck 5 g Chlorcaffeïn mit 5 g Benzylamin und 25 g Sprit 9 Stunden im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt und nachher der Alkohol weggedunstet. Den Rückstand behandelten wir dann mit verdünnter Salzsäure, um überschüssiges Benzylamin zu entfernen, und krystallisirten ihn schliesslich nach dem Digeriren mit verdünnter Natronlauge aus Alkohol um, wobei sich das Benzylaminocaffeïn in kleinen Nadeln abscheidet, die bei 226° sintern und bei 231° schmelzen. Die Verbindung löst sich in Salzsäure auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus.

$C_8H_9N_4O_2 . C_7H_8N$. Ber. C 60.2, H 5.68, N 23.41.
Gef. » 60.0, » 5.64, » 23.6.

Ueber die interessanten Resultate der physiologischen Untersuchung einiger der beschriebenen neuen Substanzen soll im Zusammenhang mit der Wirkung ihrer Abbauproducte von Hrn. Dr. Heinz und dem Einen von uns demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

---

## 194. A. Samtleben: Zur Kenntniss einiger Perhaloïde.

(Eingegangen am 5. Mai.)

Es ist bekannt, dass verschiedene, stickstoffhaltige Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe die Fähigkeit besitzen, Halogene zu addiren. Insbesondere sind die Jodhydrate der Alkaloïde ausgezeichnet durch ihr Vermögen, direct Jod aufzunehmen und unlösliche Superjodide zu bilden. Dieselbe Eigenschaft besitzen die Jodüre der Ammoniumbasen. Ostermeyer[1]) lehrte die Additionsfähigkeit der Chlormethylate vom Pyridin und Chinolin für Chlorjod kennen und stellte Körper von der Zusammensetzung $C_5H_5N{<}^{CH_3}_{Cl} . ClJ$ und $C_9H_7N{<}^{CH_3}_{Cl} . ClJ$ dar. Durch Einwirkung von Chlorjod auf Pyridin, Chinolin und deren Chlorhydrate gelangte Dittmar[2]) zu Verbindungen, denen die Formeln $C_9H_7N . ClJ$ und $C_9H_7N(HCl) . ClJ$ zukommen. Später erhielt Claus[3]) auch Brom- und Jod-Additionsproducte des Chinolins von analoger Zusammensetzung und vermochte an die Propylhalogenverbindungen derselben Base 1 und 2 Moleküle eines Halogens anzulagern. Erst kürzlich berichtete J. F. Norris[4])

[1]) Diese Berichte 18, 591.
[2]) Diese Berichte 18, 1612.
[3]) Diese Berichte 19, 1582, 2763.
[4]) Amer. Chem. Journ. 20, 51.

über Perhaloïde der aliphatischen Amine, im Speciellen des Trimethyl- und Dimethyl-Amins.

In der vorliegenden Abhandlung habe ich das Verhalten der Halogene gegen tertiäre Amine der Benzolreihe, sowie gegen einige cyclische Acetonbasen einem näheren Studium unterworfen. Da ich noch mit weiteren Versuchen in dieser Richtung beschäftigt bin, bitte ich mir dieses Gebiet einige Zeit überlassen zu wollen.

Während die freien Basen des Pyridins und Chinolins direct ein Molekül eines Halogens addiren, reagiren Brom, Jod und Chlorjod auf freie, tertiäre Amine der Benzolreihe sofort unter Bildung von Substitutionsproducten, und zwar tritt das Halogen gewöhnlich in die Parastellung zum Stickstoff, falls dieselbe nicht besetzt ist. Lässt man dagegen das Halogen auf die Chlor-, Brom- oder Jod-Hydrate der Basen einwirken, so bilden sich gut krystallisirende und im Allgemeinen gefärbte Additionsproducte. In fast allen beobachteten Fällen reagiren molekulare Mengen von halogenwasserstoffsaurem Amin und Halogen so auf einander, dass sich die Körper durch die allgemeine Formel $R . HX . X_2$ ausdrücken lassen, worin R ein tertiäres Amin und X ein Halogenatom bedeutet. Von den möglichen Formen dieser Perhaloïde sind die folgenden dargestellt worden:

$$R . HCl . ClJ \text{ — } R . HBr . Br_2 \text{ — } R . HJ . J_2.$$

Das Tetramethyldiamidobenzophenon, welches zwei tertiäre Amingruppen enthält, nimmt die doppelte Menge Halogen auf. Ein abweichendes Verhalten zeigt das Chlorhydrat des Nitrosodimethylanilins, da es nur $^1/_2$ Molekül Chlorjod anzulagern vermag. Auch die freie Base verhält sich ähnlich abweichend, indem sie, wie Dafert[1]) fand, mit Jod Verbindungen von der Zusammensetzung

$$2\,C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2} . J_3 \quad \text{und} \quad 3\,C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2} . J_2$$

eingeht.

Wie die meisten Perhaloïde, zeigen auch die der tertiären Amine eine relativ geringe Beständigkeit. Mit Ausnahme der Perjodide werden sie durch Wasser momentan zersetzt. Während aber die Chlorjodverbindungen des freien Pyridins und Chinolins sowie deren Chlorhydrate durch Natronlauge gespalten werden, findet bei den Chlorjodverbindungen des Dimethyl- und Diäthyl-Anilinchlorhydrats in Berührung mit Natronlauge eine Umlagerung in der Weise statt, dass das Jodatom in den Kern in Parastellung zur Amidogruppe wandert. Derselben Umwandlung unterliegen die Perjodide und Perbromide, letztere besonders leicht. Ist indessen die Parastellung besetzt, so erfolgt Abspaltung der Halogene unter Rückbildung des Amins, oder es tritt Verharzung ein. Eine gleiche Wirkung wie

[1]) Monatsh. f. Chem. 4, 496.

Natronlauge hat wässriges Ammoniak. Versuche, die Parastellung im *o*-Dimethyl- und *o*-Diäthyl-Toluidin auf dieselbe Weise mit Halogen zu besetzen, gelangen nicht, vielmehr wurden diese Basen beim Behandeln ihrer Perhaloïde mit Alkalien unverändert zurückerhalten.

Wie bereits das Tetramethyldiamidobenzophenon zeigt, bleibt den tertiären Aminen in ihren Verbindungen mit anderen Körpern die Fähigkeit, Halogene zu addiren, erhalten; z. B. geben Methylenblau, Krystallviolet und Rhodamin mit Jod und Chlorjod gut charakterisirte Additionsproducte, sodass sich dieses Verfahren zu einer einfachen Bestimmung vorgenannter Farbstoffe in ihren Handelsabmischungen ausgestalten lässt.

Des Weiteren habe ich, da von den quaternären Ammoniumbasen nur Perjodide bekannt sind, ein Dichloridjodid der Trimethylphenylammoniumbase dargestellt. Diese Verbindung verhält sich analog den Chlorjodiden des Chinolins und Pyridins, denn Natronlauge spaltet das addirte Halogen ab und Ammoniak setzt sich damit zu einer explosiven Substanz um.

Schliesslich untersuchte ich noch auf Veranlassung des Hrn. Dr. Pauly die Einwirkung von Brom auf die Bromhydrate zweier hydrirter, ringförmiger Basen, des Triacetonalkamins und des *N*-Methyltriacetonalkamins. In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung hat Pauly[1]) über ein sehr unbeständiges Perbromtriacetonaminbromhydrat berichtet. Ebenso wie die des Triacetonamins verhalten sich nach meinen Versuchen die Perbromide des Triacetonalkamins und des *N*-Methyltriacetonalkamins, nur sind sie etwas beständiger.

## Experimenteller Theil.

Salzsaures Dimethylanilinchlorjodid, $C_6H_5.N(CH_3)_2HCl.ClJ$, fällt bei allmählichem Zusatz der berechneten Menge Chlorjodsalzsäure zu der auf 0° abgekühlten, stark salzsauren Lösung von Dimethylanilin als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus verdünnter Salzsäure erhält man ihn in schönen Nadeln, die bei 77° schmelzen. Der Körper verliert an der Luft Jod und verschmiert bei längerem Liegen. In Alkohol, Chloroform und Eisessig ist er leicht löslich. Das über Kali getrocknete Perhaloïd lieferte in Folge seiner Zersetzlichkeit bei der Analyse zu niedrige Zahlen.

$C_6H_5.N(CH_3)_2HCl.ClJ$. Ber. J 39.6, Cl 22.1.
Gef. » 38.6, 38.2, » 22.4, 22.6.

Behandelt man den Körper mit Wasser oder besser noch mit wässrigem Ammoniak, so lagert er sich um in Joddimethylanilin vom Schmp. 79°, das in allen seinen Eigenschaften mit dem von Weber[2]) beschriebenen übereinstimmt.

[1]) Diese Berichte **31**, 668. [2]) Diese Berichte **10**, 765.

Das Platindoppelsalz dieser Base bildet sich beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Dimethylanilinchlorjodid, indem das Jodatom in den Kern wandert.

$\left(C_6H_4J.N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.HCl\right)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.48. Gef. Pt 21.21.

### Salzsaures Diäthylanilin und Chlorjod.

Die entsprechende Chlorjodverbindung vom Diäthylanilin wird als ein in der Kälte nicht erstarrendes Oel erhalten. Da es nicht zu reinigen war, musste von einer Analyse Abstand genommen werden. Beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak oder verdünnter Natronlauge entsteht

### *p*-Joddiäthylanilin,

ein Körper, der aus Alkohol in langen, farblosen Prismen vom Schmp. 32° krystallisirt.

$C_6H_4J.N(C_2H_5)_2$. Ber. J 46.18. Gef. J 46.03.

### Salzsaures *p*-Bromdimethylanilinchlorjodid,

$C_6H_4Br.N(CH_3)_2HCl.ClJ$,

in analoger Weise wie das Chlorhydrat des Dimethylanilinchlorjodids erhalten, bildet, aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, relativ beständige, citronengelbe Nadeln, die bei 113° schmelzen. Durch Wasser und Behandeln mit Alkalien und Ammoniak bildet sich unter theilweiser Verharzung *p*-Bromdimethylanilin zurück. Die Bestimmung des addirten Halogens geschah durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Perhaloïds mit Jodkalium und Zurücktitriren des Jods mit Bisulfitlösung.

$C_6H_4Br.N(CH_3)_2HCl.ClJ$. Ber. (Cl + J) 40.72. Gef. (Cl + J) 40.9.

### Salzsaures Tetramethyldiamidobenzophenonchlorjodid,

$CO{<}\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2HCl.ClJ\\C_6H_4.N(CH_3)_2HCl.ClJ\end{matrix}$.

Die Verbindung scheidet sich beim Zusammenbringen der Componenten als bald erstarrendes Oel aus. Durch Krystallisiren aus verdünnter Salzsäure gewinnt man sie in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 76°.

Ber. Cl + J 59.4. Gef. Cl + J 58.8, 58.26.

Schweflige Säure spaltet Chlorjod ab unter Rückbildung des Ketons, Alkalien hingegen bewirken Verharzung. Beim Zusatz von Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung des Perhaloïds wird Chlorjod abgespalten, und es bildet sich das in granatrothen Nadeln krystallisirende Pikrat des Tetramethyldiamidobenzophenons vom Schmp. 153—154°.

Salzsaures Nitrosodimethylanilinchlorjodid,

$$\left(C_6H_4(NO)N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}HCl\right)_2ClJ.$$

Der Körper fällt als goldgelber, fein krystallinischer Niederschlag aus. Aus verdünnter Salzsäure erhält man ihn in beständigen, mikroskopisch kleinen Nadeln, die sich bei 164° zersetzen. In Alkohol ist der Körper im Gegensatz zu den übrigen, erhaltenen Chlorjodiden schwer löslich.

$\left(C_6H_4(NO)N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}HCl\right)_2 . ClJ.$

Ber. J 23.7, Cl 19.8, H 4.11, C 35.85, N 10.4.
Gef. » 22.7, » 19.8, » 4.33, » 35.89, » 9.7.

Derselbe Körper entsteht, wenn man der salzsauren, alkoholischen Lösung vom Chlorhydrat des Dimethylanilinchlorjodids Natriumnitrit zufügt. Die Reaction verläuft genau so wie die Bildung von Nitrosodimethylanilin aus Dimethylanilin und salpetriger Säure und lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2C_6H_5 . N(CH_3)_2HCl . ClJ + 2HNO_2 = \left(C_6H_4<\begin{matrix}NO\\N(CH_3)_2\end{matrix}. HCl\right)_2 . ClJ + ClJ + 2H_2O.$$

Perbromdiäthylanilinbromhydrat, $C_6H_5.N(C_2H_5)_2HBr . Br_2$, entsteht bei raschem Zusatz von Brom zum stark abgekühlten Bromhydrat des Diäthylanilins. Es bildet einen krystallinischen, orangerothen Niederschlag, der in den meisten Lösungsmitteln schwer, dagegen in Chloroform leicht löslich ist. Aus letzterem krystallisirt es beim Verdunsten in granatrothen Prismen vom Schmp. 81°. In Folge seiner Unbeständigkeit fielen die Brombestimmungen stets zu niedrig aus.

$C_6H_5.N(C_2H_5)_2HBr . Br_2$. Ber. Br 61.5. Gef. Br 60.00, 59.6, 59.3.

Das Perbromid entfärbt sich beim Liegen an der Luft und geht dabei in das Bromhydrat des bei 33° schmelzenden *p*-Bromdiäthylanilins über.

$C_6H_4Br.N(C_2H_5)_2$. Ber. Br 35.08. Gef. Br. 34.92.

Die gleiche Umlagerung erfolgt auch beim Behandeln mit schwefliger Säure und Alkalien, sowie beim Kochen mit Wasser, Alkohol, Aceton und verdünnter Bromwasserstoffsäure. Aus Jodkalium macht das Perbromid augenblicklich Jod frei.

Perjod-*o*-Diäthyltoluidinjodhydrat, $C_6H_4(CH_3).N(C_2H_5)_2HJ . J_2$, aus halogenwasserstoffsaurer oder schwefelsaurer Lösung von *o*-Diäthyltoluidin mit der berechneten Menge Jod in Jodkaliumlösung erhalten, bildet einen stahlblauen, krystallinischen Niederschlag, der sich ohne Zersetzung mit Wasser waschen lässt. Der Körper ist löslich in Alkohol und Aether, wie auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Aus Alkohol krystallisirt er in schwarzbraunen Prismen, die bei 100° schmelzen. Zur Bestimmung des addirten Jods wurde die Substanz in Alkohol gelöst und mit Thiosulfatlösung titrirt.

$C_6H_4(CH_3).N(C_2H_5)_2HJ.J_2$. Ber. J 46.60. Gef. J 46.39.

Eine Gesammthalogenbestimmung nach der Carius'schen Methode ergab:

Ber. J 69.96. Gef. J 69.65.

Das Perjodid verliert beim Erhitzen mit Wasser etwas Jod, durch heisse Alkalien und Ammoniak wird alles Jod abgespalten unter Regenerirung des Amins.

Perjod-*p*-Bromdimethylanilinjodhydrat,
$C_6H_4Br.N(CH_3)_2HJ.J_2$,

bildet sich analog dem vorigen Körper. Der brauprothe Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in wohlausgebildeten, rhombischen Tafeln mit metallischem Glanze. Er schmilzt bei 124—125°. Das recht beständige Perjodid giebt beim Kochen mit Wasser Jod ab; Bisulfit, Alkalien und Ammoniak spalten in der Hitze alles Jod ab. Die alkoholische Lösung lässt sich gut mit Thiosulfatlösung titriren.

Addirtes Jod: Ber. 43.62. Gef. 43.58.

Chlorjod und Trimethylphenylammoniumjodid.

Versetzt man die wässrige Lösung von 1 Molekül Trimethylphenylammoniumjodid mit 1 Molekül Chlorjod in salzsaurer Lösung, so scheiden sich nach einander zwei Körper aus, von denen der erste dunkelbraun gefärbt ist, während der zweite aus gelben, mikroskopisch kleinen Nadeln besteht. Der Verlauf der Reaction wird durch folgende zwei Gleichungen veranschaulicht:

I. $2C_6H_5.N(CH_3)_3J + ClJ = C_6H_5.N(CH_3)_3Cl + C_6H_5.N(CH_3)_3J.J_2$.

II. $C_6H_5.N(CH_3)_3Cl + ClJ = C_6H_5.N(CH_3)_3Cl.ClJ$.

Es wird also in erster Phase das Chlor des Chlorjods gegen das Jod des Trimethylphenylammoniumjodids ausgetauscht unter Bildung eines Perjodids. Auf weiteren Zusatz von Chlorjod fällt das nebenbei gebildete Chlorid der quaternären Base als Chlorjodidverbindung aus. Das zuerst entstehende

Trimethylphenylammonium-Perjodid, $C_6H_5.N(CH_3)_3J.J_2$,

ist schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem in rothbraunen, kupferglänzenden Nadeln vom Schmp. 116°. Es ist identisch mit dem von Dafert[1]) durch Addition von Jod an Trimethylphenylammoniumjodid erhaltenen Perjodid. Das in zweiter Linie gebildete

[1]) Monatsh. d. Chemie 4, 496.

Trimethylphenylammonium-Dichlorjodid,

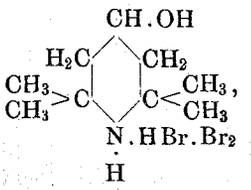
$C_6H_5 . N(CH_3)_3Cl . ClJ$,

ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen gelben Nadeln, die bei 118° schmelzen.

$C_6H_5 . N(CH_3)_2Cl . ClJ$. Ber. $(Cl_2 + J)$ 59.2. Gef. 58.8.

An der Luft hält sich der Körper unverändert, verliert jedoch beim Kochen mit Wasser Jod. Verdünnte Natronlauge spaltet Chlor ab unter Bildung von unterchlorigsaurem Natrium und Rückbildung des Trimethylphenylammoniumjodids. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt das Perhaloïd wieder aus. Verreibt man eine Portion desselben mit wässrigem Ammoniak, so bildet sich ein schwarzer Körper, der, getrocknet, ungemein leicht explodirt und jodhaltig ist. Im Filtrate davon lässt sich Chlor nachweisen. Wird die Verbindung mit Salzsäure gelinde erwärmt, so geht sie in Lösung und beim Erkalten krystallisirt das ursprüngliche Dichlorjodid aus. Die Reaction zwischen letzterem und Ammoniak scheint in der Weise zu verlaufen, dass sich ein Ammoniakrest gegen Chlor austauscht und ein Derivat des Jodstickstoffs entsteht.

Perbromtriacetonalkaminbromhydrat,

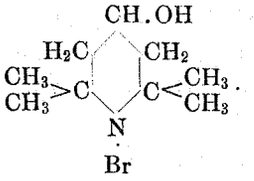


wird beim Vermischen der Componenten in der Kälte als orangerother, krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich bei 160° zersetzt. Beim Digeriren mit verdünnter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, sowie beim Kochen mit Wasser verliert er das addirte Brom. Dasselbe findet auch statt bei längerem Liegen der trocknen Substanz an der Luft. Das Perbromid ist in Chloroform etwas löslich und hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen Nadeln. Auch hier ergab die Brombestimmung einen zu niedrigen Werth.

$C_9H_{19}NO . HBr . Br_2$. Ber. Br 60.3. Gef. Br 59.4.

Schüttelt man den frisch gefällten Körper mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung, so wird die secundäre Base am Stickstoff substituirt und es bildet sich

*N*-Bromtriacetonalkamin,

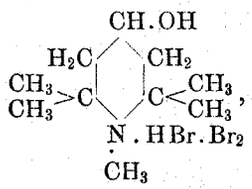


Dasselbe ist in geringen Mengen in heissem Wasser löslich, sehr leicht in Chloroform und Aceton. Aus heisser Ligroïnlösung krystallisirt es in langen, mattgelben Nadeln vom Schmp. 101°. Aus Jodkaliumlösung scheidet es momentan Jod ab und beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren verliert es sein Brom.

$C_9H_{18}NO.Br$. Ber. Br 33.89. Gef. Br 33.73.

Man erhält das *N*-Bromtriacetonalkamin entsprechend dem von Pauly beschriebenen Verfahren zur Darstellung von *N*-Bromtriacetonamin auch, wenn man Brom auf die freie Base einwirken lässt. Nebenher entsteht das Perbromtriacetonalkaminbromhydrat.

Perbrom-*N*-Methyltriacetonalkaminbromhydrat,



entsteht in derselben Weise wie das Perbromid des Triacetonalkaminbromhydrats und ist diesem in seinem Verhalten durchaus ähnlich. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform und krystallisirt beim Verdunsten derselben in Form kleiner Nadeln vom Schmp. 145°.

$C_{10}H_{21}NO.HBr.Br_2$. Ber. Br 58.2. Gef. Br 57.12.

Digerirt man das Perbromid mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung, so erhält man einen bromhaltigen Körper vom Schmp. 67.5°, der aus Ligroïn in gelben Nadeln krystallisirt. Mit der Untersuchung desselben bin ich noch beschäftigt.

Basel, Laboratorium des Prof. Dr. R. Nietzki.

## 195. Ludwig Gattermann: Zur Synthese aromatischer Aldehyde.

(Eingeg. am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Vor Kurzem habe ich in Gemeinschaft mit J. Koch in diesen Berichten (30, 1622) eine Methode beschrieben, welche eine glatte Einführung der Aldehydgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe ermöglicht und in allen bislang untersuchten Fällen zum Ziele geführt hat. Da nun bekanntlich Phenoläther die Friedel-Crafts'sche Reaction leichter, als Kohlenwasserstoffe eingehen, so erwarteten wir, dass die Reaction ebenfalls bei jenen gelingen würde. Zu unserer Ueberraschung war dies jedoch nicht der Fall. Das Versagen der Reaction ist in diesem Falle darauf zurückzuführen, dass das zur Synthese erforderliche Kupferchlorür sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in dem Phenoläther nicht auflöst.

Da uns an der Darstellung von Aldehyden, die sich von Phenoläthern ableiten, viel gelegen war, so haben wir uns bemüht, eine weitere Synthese aufzufinden, welche auch bei diesen ausführbar ist, was uns ohne Schwierigkeit in der folgenden Weise gelungen ist:

Von der Ueberlegung ausgehend, dass die Blausäure bezw. gewisse Derivate derselben in der tautomeren Form C = NH auftreten können, erschien es uns nicht unmöglich, dass wie Kohlenoxyd so auch die Blausäure sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an aromatische Verbindungen anlagern könne. Diese Reaction erschien uns um so aussichtsvoller, da thatsächlich eine Doppelverbindung von Blausäure und Salzsäure bereits beschrieben ist, welcher, wie aus der neuen Synthese folgt, die folgende Constitutionsformel zukommen muss:

$$CNH + HCl = C\begin{<}{}^{H}_{Cl}\end{<}NH.$$

Dieselbe wird darnach als Chlorid der Imidoameisensäure aufzufassen sein. Bei der Einwirkung auf aromatische Verbindungen, z. B. auf Phenoläther, würden allerdings nicht direct Aldehyde, sondern die Imide derselben entstehen, z. B.:

$$C_6H_5 . O CH_3 + C\begin{<}{}^{H}_{Cl}\end{<}NH = H Cl + C_6 H_4 < {O CH_3 \atop CH : NH},$$

aus denen jedoch leicht durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien die Aldehyde zu erhalten sein müssten. Die Versuche bestätigten die Richtigkeit unserer Voraussetzung, indem wir aus Anisol, Phenetol, Kresoläthern etc. fast quantitative Ausbeuten an Aldehyden erhielten. Im Nachfolgenden sei nur ein Beispiel angeführt; die Beschreibung der zahlreichen, schon angestellten Versuche, welche von den HHrn.

Berchelmann, Frenzel, Löwy und von Winkler ausgeführt wurden, sollen in einer späteren ausführlichen Abhandlung beschrieben werden.

### Aldehyd aus *o*-Kresolmethyläther.

(Nach Versuchen von C. Frenzel.)

In eine Mischung von 25 g condensirter wasserfreier Blausäure und 30 g Kresoläther, welche sich in einem mit gut wirkendem Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, leitet man unter guter Kühlung mit Eis etwa eine halbe Stunde lang gasförmige Salzsäure ein und versetzt darauf allmählich mit 30 g frisch bereitetem Aluminiumchlorid. Unter weiterem langsamem Einleiten von Salzsäure steigert man dann im Laufe einer Stunde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad die Temperatur auf ca. 40° und lässt die Reaction während 4—5 Stunden bei dieser Temperatur sich vollenden. Das erkaltete zähflüssige Reactionsgemisch wird sodann vorsichtig auf Eis, welchem man etwas concentrirte Salzsäure zugefügt hat, gegossen, wobei sich eine reichliche Menge eines weissen krystallinischen Niederschlages, welcher aus dem in Salzsäure schwer löslichen salzsauren Salz des Aldimes besteht, abscheidet. Derselbe wurde schnell abfiltrirt und nach einander mit Salzsäure, Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen. Um das Aldim analysenrein zu erhalten, wurde dasselbe in absolutem Aether suspendirt und einige Zeit mit Bleioxyd geschüttelt, wobei das freie Aldim in Lösung geht. Nach dem Abfiltriren wurde sodann in die ätherische Lösung unter guter Kühlung gasförmige Salzsäure eingeleitet, wobei sich das salzsaure Aldim in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages abscheidet, welcher schnell abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Das salzsaure Aldim, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OCH_3\end{matrix} + HCN + HCl \underset{(AlCl_3)}{=} C_6H_3\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OCH_3\\CH:NH\,.\,HCl\end{matrix},$$

ist in kaltem Wasser etwas löslich, jedoch äusserst unbeständig. Erwärmt man die klare Lösung, so tritt sehr bald eine Trübung ein, indem unter Bildung von Salmiak sich der freie Aldehyd ausscheidet. Noch viel leichter erfolgt die Zersetzung, wenn man der wässrigen Lösung etwas Säure oder Alkali hinzufügt, von welcher Eigenschaft man bei der Darstellung der freien Aldehyde zweckmässig Gebrauch macht.

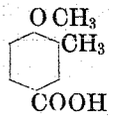
Analyse des salzsauren Aldims:

Für $C_6H_3\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\CH_3\\CH:NH\,.\,HCl\end{matrix}$. Ber. C 58.26, H 6.47, N 7.55, Cl 19.05.

Gef. » 58.67, » 6.74, » 7.43, » 18.45.

Ferner wurde eine gewogene Menge Substanz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, der Aldehyd mit Wasserdämpfen übergetrieben und im Rückstand das Ammoniak durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und quantitativ bestimmt. Es wurde hierbei die theoretisch erforderliche Menge von Ammoniak gefunden.

Handelt es sich um die directe Darstellung des Aldehydes, so kocht man das durch Eis zersetzte Reactionsproduct einige Zeit unter Zusatz von Salzsäure am Rückflusskühler, wobei Spaltung eintritt, und destillirt dann den Aldehyd mit Wasserdämpfen über. Zur Entfernung des unveränderten Kresoläthers behandelt man mit Bisulfit, filtrirt den ungelöst bleibenden Phenoläther ab und setzt den Aldehyd durch Soda wieder in Freiheit. Der so erhaltene Körper bildet ein farbloses Oel, welches bei 251° siedet und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die bekannte Säure von folgender Constitution liefert:




Schmp. 192° (Schall, diese Berichte **12**, 825).

Es hat sich also auch hier wieder die schon früher beobachtete Gesetzmässigkeit als gültig erwiesen, dass die Phenoläthergruppe für den Eintritt des eingeführten Restes, in unserem Falle der Aldehydgruppe, bestimmend ist. Die Ausbeute ist eine fast quantitative.

---

In gleicher Weise wurden folgende Aldehyde, deren nähere Beschreibung einer späteren, ausführlichen Publication vorbehalten bleiben soll, in einer Ausbeute von mindestens 80 pCt. der Theorie erhalten:

aus Anisol: Anisaldehyd $= p \cdot C_6H_4 \begin{cases} O\,CH_3 \\ COH \end{cases}$,

aus Phenetol: *p*-Aethoxybenzaldehyd vom Sdp. 248—249°,

aus *o*-Kresoläthyläther: $C_6H_3 \begin{cases} O\,C_2H_5\ (1) \\ CH_3\ (2) \\ CHO\ (4) \end{cases}$, Sdp. 258—260°,

aus *m*-Kresolmethyläther: $C_6H_3 \begin{cases} O\,CH_3\ (1) \\ CH_3\ (3) \\ CHO\ (4) \end{cases}$, Sdp. 257°,

aus *p*-Kresolmethyläther: $C_6H_3 \begin{cases} O\,CH_3\ (1) \\ CH_3\ (4) \\ CHO\ (2) \end{cases}$, Sdp. 250°,

aus *o*-Chloranisol: $C_6H_3 \begin{cases} O\,CH_3\ (1) \\ Cl\ (2) \\ CHO\ (4) \end{cases}$, Schmp. 53°,

aus Brenzkatechindimethyläther: Methylvanillin,

aus Resorcindimethyläther: $C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & (1)\\ OCH_3 & (3)\\ CHO & (4)\end{cases}$, Schmp. 71°.

u. s. w.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

## 196. Julius Tafel: Reactionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Aus Gründen, welche später an anderer Stelle erörtert werden sollen, erscheint mir eine Untersuchung darüber wünschenswerth, ob und in wie weit die Reactionsfähigkeit von Atomgruppen, welche im Molekül von Nichtelektrolyten besonders hervortretende Reactionen zeigen, beeinträchtigt wird, wenn jene Gruppen einem ionisirbaren Molekül angehören, ohne aber direct an der Bildung der Ionen betheiligt zu sein. Für eine solche Untersuchung sind die quarternären organischen Ammoniumsalze besonders geeignet, weil sie sehr vollkommene Elektrolyte sind und, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nicht unter Bildung von Nichtelektrolyten zu dissociiren vermögen. Ich habe daher Hrn. cand. chem. Wolfgang Brendler veranlasst, zunächst das Verhalten der Phenylgruppe in den Salzen des Phenyltrimethylammoniums gegen Halogen und Salpetersäure einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. A. Hantzsch[1]) hat gelegentlich der Charakterisirung des Diazobenzolperbromids als Phenyldiazoniumtribromid darauf hingewiesen, dass ebenso wenig wie die Phenyldiazoniumsalze auch die Phenyltrialkylammoniumsalze durch überschüssiges Bromwasser im Benzolkern bromirt werden. Wir haben die Bedingungen der Einwirkung von Brom und Chlor auf die entsprechenden Salze des Phenyltrimethylammoniums in weiten Grenzen variirt[2]) und bisher in der That eine vollkommene Indifferenz dieser Salze den beiden Halogenen gegenüber beobachtet. Dagegen wird das Phenyltrimethylammoniumnitrat durch reine Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100°, glatt in Nitrokörper und zwar zum weitaus grössten Theil in ein Mononitrophenyltrimethylammoniumnitrat übergeführt.

[1]) Diese Berichte 28, 2762.

[2]) Die Versuchsbedingungen sollen später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

$(C_6H_4.NO_2)(CH_3)_3N.NO_3$. Ber. C 44.44, H 5.35, N 17.28.
Gef. » 44.81, » 5.81, » 17.44.

Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in langen gelben Prismen. Neben diesem Mononitroproduct bilden sich kleinere Mengen offenbar höher nitrirter Salze, welche mit Natronlauge, dem auftretenden Geruch nach zu schliessen, Trimethylamin abspalten.

Die erwähnte Indifferenz des Benzolkerns in den Salzen des Phenyltrimethylammoniums gegen Halogen ist um so auffallender, als ja Anilin, Methyl-[1]) und Dimethyl-Anilin bei Gegenwart von Säuren leicht und glatt im Kern halogenisirbar sind. Sie scheint mir darauf hinzuweisen, dass diese leichte Halogenisirbarkeit der Aniline nicht den Anilinsalzen als solchen, sondern nur den aus ihnen durch Dissociation entstehenden freien Aminen zukomme, welche an sich keine Elektrolyte sind, dass die quarternären Phenylammoniumsalze (ebenso wie die Diazoniumsalze) als vollkommene Elektrolyte und weil sie nicht die Fähigkeit haben, bei niederer Temperatur in Amin und Halogenalkyl zu zerfallen, der Substitution durch die Nichtelektrolyte Chlor und Brom unzugänglich sind.

Dieser Erklärung des auffallenden Unterschiedes im Verhalten der Phenylammoniumsalze lässt sich eine andere gegenüberstellen, welche ihre Stütze hauptsächlich in den Resultaten der Untersuchungen Eugen Bamberger's[2]) über die Einführung von Nitro- und Sulfo-Gruppen in die Aminogruppe der Aniline findet. Nach ihr würde überhaupt dem Halogen, ebenso wie der Nitro- und Sulfo-Gruppe der Zutritt in den Benzolkern nur auf dem Wege über die Aminogruppe, also wohl noch in dem Molekül $C_6H_5.NH(CH_3)_2Cl$, nicht mehr aber in den quarternären Salzen möglich sein. Die Brauchbarkeit eines solchen Erklärungsversuches scheint mir jedoch durch den Nachweis der glatten Nitrirbarkeit des Phenyltrimethylammoniumnitrats zum mindesten sehr in Frage gestellt.

Eine weitere Versuchsreihe des Hrn. Brendler behandelt das Verhalten der Aethylenbindung im Allyltriäthylammoniumbromid gegen Brom. Dass hier unter Umständen eine Addition stattfinden werde, liess sich aus mehreren, in der Literatur verzeichneten Fällen schliessen, in welchen an andere quarternäre Ammoniumsalze mit doppelter Bindung Halogene addirt worden sind. Jedoch konnten einige Angaben als Andeutungen dafür aufgefasst werden, dass wenigstens im dissociirten Zustande die Aufnahmefähigkeit für Halogene aufgehoben oder verringert sei; so konnte Julius Weiss das Allyltrimethylammoniumchlorid nur in alkoholischer,

[1]) Diese Berichte **30**, 2647.

[2]) Diese Berichte **27**, 584; **28**, 399; **30**, 655 und 2274; ferner Hantzsch, **28**, 2762.

nicht aber in wässriger, Lösung glatt in Dibrompropyltrimethylammoniumbromid überführen. Unsere Versuche ergaben, dass das Allyltriäthylammoniumbromid auch aus sehr verdünnter wässriger Lösung ($^2/_{100}$-normal), in welcher es, aller Analogie nach zu schliessen, sehr weitgehend ionisirt ist, durch überschüssiges Bromwasser sofort unter Bildung eines rothen krystallinischen Niederschlages von Dibrompropyltriäthylammoniumperbromid gefällt wird. Dasselbe verliert beim Stehen an der Luft Brom und geht in das gelbe, aus warmem Alkohol umkrystallisirbare Dibrompropyltriäthylammoniumtribromid über.

$(C_3H_5Br_2)(C_2H_5)_3NBr_3$. Ber. Br 73.80. Gef. Br 73.77.

Das Tribromid löst sich in Aceton sehr leicht mit gelbrother Farbe auf; bei gelindem Erwärmen tritt plötzlicher Farbenumschlag in hellgelb ein, und nun fällt Aether farblose, seidenglänzende Blättchen von Dibrompropyltriäthylammoniumbromid aus.

$(C_3H_5Br_2)(C_2H_5)_3NBr$. Ber. Br 62.82. Gef. Br. 62.65.

Irgend ein Unterschied in der Additionsfähigkeit von Brom und Chlor an eine Aethylenbindung in dem eingangs besprochenen Sinne konnte also nicht nachgewiesen werden.

Ich werde diese Untersuchung nach verschiedenen Richtungen weiter ausdehnen.

---

## 197. M. Scholtz: Zur Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf primäre aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

Zur weiteren Bestätigung der bei der Einwirkung primärer aromatischer Amine auf *o*-Xylylenbromid gefundenen Gesetzmässigkeit[1]) habe ich den Verlauf der Reaction bei einigen weiteren, substituirten Anilinen untersucht.

Es hatte sich nach den bisherigen Beobachtungen herausgestellt, dass primäre, orthosubstituirte, aromatische Aminoverbindungen mit *o*-Xylylenbromid Derivate des Xylylendiamins:

$$C_6H_4\begin{<}CH_2 . NHR\\CH_2 . NHR'\end{>}$$

Anilin und andere nicht orthosubstituirte Amine hingegen Derivate des Xylylenimins oder Dihydroisoindols: $C_6H_4\begin{<}CH_2\\CH_2\end{>}NR$, liefern. Ich

[1]) Diese Berichte **31**, 414 und 627.

habe früher den Einfluss der Orthosubstituenten $CH_3$, $O.CH_3$, $NO_2$, COOH, Cl und Br und des zweiten Benzolkerns des Naphtalins auf den Verlauf der Reaction nachgewiesen, doch zeigten diese Untersuchungen noch einige Lücken. Xylylendiamin- und Dihydroisoindol-Derivate, je nach der Stellung des Substituenten, waren bisher nur von Aminen mit den Substituenten $CH_3$, $NO_2$ und COOH erhalten worden, von Chlor- und Brom-Anilinen hatte ich erst die *m*- und *p*-Verbindungen untersucht, und beim *o*-Anisidin und $\alpha$-Naphtylamin war wohl, wie dies für orthosubstituirte Aniline zu erwarten war, kein Dihydroisoindolderivat entstanden, aber es hatte nur Ersatz eines Bromatoms des Xylylenbromids stattgefunden unter Bildung der Körper:

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 . NH . C_6H_4 . OCH_3\\CH_2Br\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 . NH . C_{10}H_7\\CH_2Br\end{matrix}$.

Ich habe nunmehr auch *o*-Chlor- und *o*-Brom-Anilin der Reaction unterworfen und in beiden Fällen das Ausbleiben der Ringschliessung und Bildung von Xylylendiaminderivaten constatiren können. Ferner habe ich nochmals das Verhalten von *o*-Anisidin und $\alpha$-Naphtylamin gegen Xylylenbromid untersucht; während ich aber früher die bromhaltigen Verbindungen in Chloroformlösung und in der Kälte erhielt, habe ich jetzt das betreffende Amin mit Xylylenbromid in alkoholischer Lösung längere Zeit gekocht und dadurch einen Ersatz beider Bromatome durch zwei Moleküle des Amins erzielt, sodass aus dem Reactionsproduct Xylylen-bis-*o*-Anisidin:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 . NH . C_6H_4 . O . CH_3\\CH_2 . NH . C_6H_4 . O . CH_3\end{matrix},$$

bezw. Xylylen-bis-$\alpha$-Naphtylamin: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 . NH . C_{10}H_7\\CH_2 . NH . C_{10}H_7\end{matrix}$, isolirt werden konnte.

Das $\beta$-Naphtylamin war früher auf sein Verhalten gegen *o*-Xylylenbromid noch nicht untersucht worden. Dasselbe liefert im Gegensatz zum $\alpha$-Naphtylamin ein Dihydroisoindolderivat:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N . C_{10}H_7;$$

es ergiebt sich also hieraus mit Sicherheit, dass der zweite Benzolkern des Naphtalins, genau wie bei der Esterificirung der Naphtoësäuren[1]), in sterischer Hinsicht wie ein Orthosubstituent wirkt. Es ist übrigens bemerkenswerth, dass die Reaction bei allen nicht

substituirten Aminen sehr glatt verläuft, sodass die entstandenen Dihydroisoindolderivate mit Leichtigkeit in reinem Zustande erhalten werden können, während bei der Einwirkung orthosubstituirter Aniline zweifellos Nebenreactionen eintreten, da die Ausbeute hier meist eine

[1]) V. Meyer, diese Berichte **28**, 183.

geringe ist und die Reindarstellung der Xylylenderivate häufig Schwierigkeiten bereitet.

Nach diesen Ergebnissen war es von besonderem Interesse, das Verhalten eines di-orthosubstituirten Amins gegen *o*-Xylylenbromid zu untersuchen, da hier eine weitere Erschwerung der Reaction zu erwarten war. Das Mesidin: $C_6H_2\begin{cases}CH_3\ 1\\CH_3\ 3\\CH_3\ 5\\NH_2\ 6\end{cases}$, wirkt nun offenbar in ganz anderer Richtung auf Xylylenbromid ein. Am geeignetsten zu einem Vergleich mit dem Mesidin ist das ihm isomere Pseudo-Cumidin:

$$C_6H_2\begin{cases}CH_3\ 1\\CH_3\ 3\\CH_3\ 4\\NH_2\ 6\end{cases}.$$

Während dieses in Chloroformlösung schon in der Kälte mit *o*-Xylylenbromid unter Erwärmung und Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Pseudo-Cumidin reagirt[1]), tritt zwischen Xylylenbromid und Mesidin in der Kälte selbst nach längerer Zeit überhaupt keine Reaction ein. Kocht man die Lösung, so tritt Rothfärbung ein, und nach einstündigem Kochen findet sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das Mesidin als bromwasserstoffsaures Salz im Rückstande. Aus dem ausserdem noch entstandenen Reactionsproduct irgend einen den obigen Verbinduugen analogen Körpern zu isoliren, ist trotz wiederholter, unter verschiedenen Bedingungen angestellter Versuche nicht gelungen, sodass offenbar eine in anderer Richtung gehende Zersetzung des Xylylenbromids stattfindet.

Zur Vervollständigung dieser Versuche war nunmehr nur noch erforderlich, das Verhalten eines Amins zu prüfen, welches wohl einen Orthosubstituenten besitzt, dessen Einfluss die Aminogruppe aber entrückt ist. Es ist schon früher mitgetheilt worden, dass Benzylamin viel energischer mit Xylylenbromid reagirt, als Anilin, was sich aus der Entfernung der Aminogruppe von den orthoständigen Wasserstoffatomen erklärt[2]). Dem entsprechend reagirt *o*-Tolubenzylamin:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,NH_2\\CH_3\end{cases},$$

wie ein nicht orthosubstituirtes Amin, also unter Bildung eines Dihydroisoindolderivates:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}N\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3.$$

Diese Verbindung ist ebenso wie die entsprechende, aus Benzylamin erhaltene eine Base, während die aus aromatischen Aminen erhaltenen Substanzen völlig indifferenter Natur sind.

[1]) Diese Berichte 31, 422. [2]) Diese Berichte 31, 417.

## Experimenteller Theil.

Während *m*- und *p*-Chloranilin, wie früher beschrieben[1]), in Chloroformlösung unter Erwärmung mit *o*-Xylylenbromid reagiren, wirkt *o*-Chloranilin bedeutend träger ein. Es tritt keine Erwärmung ein, und erst nach einiger Zeit findet eine allmähliche Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Chloranilin statt. Wird von diesem abfiltrirt und das Filtrat eingedunstet, so hinterbleibt ein Syrup, der sich in concentrirter Salzsäure vollständig löst. Durch Wasser wird aus dieser Lösung ein Oel gefällt, welches allmählich erstarrt und dann aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Man erhält so farblose Blättchen, welche bei 79° schmelzen. Die Verbindung stellt das Xylylen-bis-*o*-Chloranilin dar:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl\\ CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl\end{cases}$$

$C_{20}H_{18}N_2Cl_2$. Ber. C 67.2, H 5.0.
Gef. » 67.2, » 5.3.

Das *o*-Bromanilin reagirt in Chloroformlösung in der Kälte überhaupt nicht mit Xylylenbromid, woraus wohl geschlossen werden darf, dass das Brom entsprechend seinem grösseren Atomgewicht, auch einen stärker hindernden Einfluss auf den Eintritt der Reaction ausübt. Beim Kochen der Lösung tritt reichliche Krystallabscheidung ein. Das Filtrat wurde eingedunstet und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Das Xylylen-bis-*o*-Bromanilin:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br\\ CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br'\end{cases}$$

bleibt hierbei ungelöst. Dasselbe ist in heissem Alkohol schwer löslich und wird daraus in weissen Blättchen gewonnen. Bequemer gewinnt man es aus Aceton, in welchem es sich sehr leicht löst, durch Fällen mit Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 132°.

$C_{20}H_{18}N_2Br_2$. Ber. C 53.8, H 4.0.
Gef. » 53.9, » 4.3.

Das Xylylen-bis-*o*-Anisidin:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3\\ CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3'\end{cases}$$

wurde durch halbstündiges Kochen von *o*-Anisidin mit Xylylenbromid in alkoholischer Lösung gewonnen. Wird die rothe Lösung in Wasser gegossen, so findet eine ölige Ausscheidung statt, die, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten wiederum als Oel ausfällt, welches nach Verlauf eines Tages von Krystallen durchsetzt ist. Durch Absaugen auf dem Thonteller werden dieselben vom Oel getrennt und durch Umkrystallisiren

[1]) Diese Berichte **31**, 629.

aus Alkohol, in welchem die Substanz in der Wärme leicht löslich ist, in langen zarten Nadeln vom Schmp. 105° erhalten.

$C_{22}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 75.8, H 6.8.
Gef. » 76.0, » 7.0.

Das Xylylen-bis-α-Naphtylamin:

$$C_6H_4\begin{<}CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7\\ CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7\end{>}$$

wurde auf dieselbe Weise erhalten. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser entsteht eine dunkle, flockige Fällung, die durch Absaugen gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Schmp. 148°.

$C_{28}H_{24}N_2$. Ber. C 86.6, H 6.2.
Gef. » 86.3, » 6.4.

Im Gegensatz zum α-Naphtylamin reagirt β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung sofort unter Erwärmen und Krystallabscheidung auf Xylylenbromid. Wird das Filtrat in Wasser gegossen, so fällt das β-Naphtyl-Dihydroisoindol:

$$C_6H_4\begin{<}CH_2\\ CH_2\end{>}N \cdot C_{10}H_7,$$

sofort als weisse, krystallinische Masse aus. In Alkohol ist es sehr wenig löslich, leichter in heissem Eisessig, aus dem es in farblosen Blättchen erhalten wird, die bei 232° schmelzen.

$C_{18}H_{15}N$. Ber. C 88.1, H 6.1.
Gef. » 88.3, » 6.4.

*o*-Tolubenzylamin reagirt in Chloroformlösung unter Erwärmung und Krystallausscheidung auf Xylylenbromid. Die Isolirung des Reactionsproducts geschah in genau derselben Weise, wie früher für das *N*-Benzyl-dihydroisoindol beschrieben wurde[1]). Auch hier konnte das salzsaure Salz der wässrigen Lösung durch Chloroform entzogen werden. Aus der Chloroformlösung wurde es dann durch Aether krystallinisch gefällt. Die aus diesem Salz durch Kali abgeschiedene Base konnte nicht in festem Zustande erhalten werden, und da der mit einer kleinen Menge vorgenommene Versuch der Destillation zur Zersetzung führte, so wurde das salzsaure Salz zur Analyse benutzt, aus welcher hervorgeht, dass *o*-Methyl-Benzyl-dihydroisoindol:

$$C_6H_4\begin{<}CH_2\\ CH_2\end{>}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

entstanden ist.

$C_{16}H_{17}N \cdot HCl$. Ber. C 74.1, H 6.9.
Gef. » 74.0, » 7.1.

[1]) Diese Berichte **31**, 424.

## 198. S. Gabriel und Ernst Leupold: Umwandlungen des Aethindiphtalids. I.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. April von Hrn. S. Gabriel.)

Vor etwa Jahresfrist hat Victor Kaufmann [1]) zwei Verbindungen:

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, Diphtalyläthan, und

II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, Diphtalyläthen (Indenigo),

beschrieben, die er, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2,\ \text{Diketohydrinden,}$$

beobachtet hat.

Die Constitutionsformel I war nun von S. Gabriel und A. Michael [2]) ursprünglich dem aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure erhältlichen gelben Condensationsproduct, Aethindiphtalyl, zugeschrieben worden, bis S. Gabriel's [3]) Beobachtungen an Phtalylessigsäure und Benzalphtalid, sowie die von W. Roser [4]) aufgefundene Rückbildung des Aethindiphtalyls durch Wasserentziehung aus Aethylendibenzoyldicarbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_2\\COOH\end{matrix}.\begin{matrix}CH_2.CO\\HOOC\end{matrix}>C_6H_4,$$

erkennen liessen, dass im Aethindiphtalyl nicht ein Keton-(Diketohydrinden-)Derivat,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4,$$

sondern ein ungesättigtes Lacton:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O\overline{CH.CH}\overline{O}<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>C_6H_4\ (=\ \text{Aethindiphtalid}),$$

vorliege.

Nachdem mehrere Jahre später S. Gabriel und A. Neumann [5]) im Natriummethylat ein Mittel aufgefunden hatten,

ungesättigte Lactone in Diketohydrindenderivate

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O\overline{CHX} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHX$$

umzulagern, liess F. Nathanson [6]) dasselbe Agens auf Aethindiphtalid

---

[1]) V. Kaufmann, diese Berichte **30**, 382.
[2]) S. Gabriel und A. Michael, diese Berichte **10**, 1559, 2207; **11**, 1682.
[3]) S. Gabriel, diese Berichte **17**, 2521 (s. a. **19**, 837 Note).
[4]) W. Roser, diese Berichte **17**, 2619.
[5]) S. Gabriel und A. Neumann, diese Berichte **26**, 951.
[6]) F. Nathanson, diese Berichte **26**, 2582.

wirken und erhielt dabei thatsächlich eine mit dem Ausgangsmaterial isomere, aber von ihm durchaus verschiedene Substanz, die er im Hinblick auf ihre Bildungsweise als

Bisdiketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$,

auffasste.

Somit wird letzterem dieselbe Constitution zugeschrieben, die V. Kaufmann seinem Diphtalyläthan ertheilt; beide Körper sind aber durchaus von einander verschieden: Diphtalyläthan wird als gelbes amorphes Pulver beschrieben, das aus seiner Lösung in Eisessig in mikroskopischen Nädelchen ausfällt; Bisdiketohydrinden stellt dagegen violetschwarze, lange Nadeln dar; folglich kann nur einem von beiden Körpern die in Rede stehende Constitutionsformel I zukommen.

Wir haben deshalb die Untersuchung des Nathanson'schen Bisdiketohydrindens wieder aufgenommen, um zu prüfen, ob die ihm bislang lediglich auf Grund seiner Entstehungsweise zugeschriebene Constitutionsformel auch durch seine Umsetzungen gestützt wird.

Im Hinblick auf die im Nachstehenden beschriebenen Versuche glauben wir die Formel I für das Bisdiketohydrinden beibehalten zu sollen und möchten es vorläufig Hrn. V. Kaufmann überlassen, das Diphtalyläthan aufzuklären[1]).

Bei der Wiederdarstellung des Bisdiketohydrindens, die weiter unten genauer beschrieben wird, haben wir das bereits von Nathanson erwähnte ziegelrothe Nebenproduct in grösseren Mengen gewonnen: dasselbe hat sich identisch mit dem von W. Roser[2]) entdeckten Isoäthindiphtalid, $C_{18}H_{10}O_4$, erwiesen und bildet den Gegenstand einer späteren Abhandlung.

### Darstellung des Aethindiphtalids.

Zur Gewinnung dieses Ausgangsmaterials haben wir, nach mannigfaltigen Abänderungen der früheren Vorschriften[3]), schliesslich folgende Verhältnisse bewährt gefunden.

---

[1]) Die Vermuthung C. Liebermann's (diese Berichte **30**, 3142), Kaufmann's Diphtalyläthan sei mit Aethindiphtalid identisch, scheint uns nicht zutreffend; ersteres fällt nämlich bei seiner Darstellung aus einer heissen alkalischen Flüssigkeit als schwerlösliches grünes Kaliumsalz, $C_{18}H_9KO_4$, aus, während Aethindiphtalid durch heisses Alkali unter Aufnahme von 2 KOH als farbloses Salz der Aethylendibenzoyldicarbonsäure, $(.CH_2.CO.C_6H_4.COOH)_2$, sich lösen würde.

[2]) W. Roser, diese Berichte **17**, 2774.

[3]) S. Gabriel und A. Michael, diese Berichte **10**, 1559; S. Gabriel, diese Berichte **19**, 837, Note.

Man schmilzt in einem 3 L fassenden Rundkolben 250 g Phtalsäureanhydrid und 250 g Bernsteinsäure im Oelbade bei 210° zusammen und schüttet in die klare Schmelze ca. 63 g trocknes gepulvertes Kaliumacetat unter Umschwenken ein; die Masse wird jetzt 2 Stunden lang auf 210—220° erhalten, wobei das Salz sich zunächst löst, dann färbt sie sich gelb und verwandelt sich im Verlauf der genannten Zeit unter Aufschäumen und Aufblähen in ein röthlich-gelbes, krystallinisches Product. Man übergiesst es, nachdem es sich auf 100° abgekühlt hat, mit heissem Wasser und leitet Wasserdampf ein, bis es in eine bröckliche Masse zerfallen ist, die man abfiltrirt, mit kochendem Wasser auswäscht, absaugt, mit einem Liter Alkohol zur Entfernung harziger Beimengungen auskocht, abfiltrirt und mit Alkohol auswäscht, bis dieser nahezu ungefärbt abläuft. Das Product stellt nach dem Trocknen ein röthlich-gelbes, krystallinisches Pulver dar; sein Gewicht beträgt 160 g, die Ausbeute aus Aethindiphtalid erreicht also etwa 65 pCt. der Theorie. Reines Aethindiphtalid ist schwefelgelb; das vorliegende Product enthält, wie die Farbe verräth und aus Roser's Untersuchungen hervorgeht, kleine Mengen Isoäthindiphtalid beigemischt, ist aber für die nachstehend geschilderte Umsetzung schon durchaus geeignet.

### Umlagerung des Aethindiphtalids.

Die Umsetzung des Aethindiphtalids mittels Natriummethylats ist zwar bereits von Nathanson, aber nur sehr kurz geschildert worden; wir wollen daher genauere Angaben machen.

75 g rohes Aethindiphtalid werden in einem 3 L-Kolben, welcher in einem etwa 60° warmen Wasserbade steht, mit 250 ccm warmem Holzgeist aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 17 g Natrium in 300 ccm Holzgeist schnell vermischt: das Gemisch wird beim Durchschütteln unter sofortiger Dunkelfärbung meist auf sehr kurze Zeit völlig klar, wobei eine tiefrothbraune Lösung entsteht; allein diese trübt sich sehr bald, indem sich an den Gefässwandungen eine braunschwarze, bröckliche Masse absetzt, deren Menge im Verlauf des weiteren Erhitzens beträchtlich zunimmt. Nachdem das Gemisch am Rückflusskühler 20—30 Minuten lang gekocht hat, filtrirt man den schwarzen Bodensatz ab, wäscht ihn mit absolutem Alkohol aus, bis dieser nahezu farblos abläuft, kocht nun das in ca. 1 L Wasser aufgeschlämmte, schwarze Product auf und filtrirt; in das Filtrat (A) geht mit kastanienbrauner Farbe (nicht violetter Farbe, wie Nathanson angiebt) das Natriumsalz des Bisdiketohydrindens.

Auf dem Filter verbleibt eine schwarze, schlammige Masse, welche aus einer lockeren Natriumverbindung des Isoäthindiphtalids und freiem Isoäthindiphtalid besteht: beim weiteren Auswaschen mit heissem Wasser giebt sie nämlich eine Zeit lang eine tiefmagenta-

farbene Lösung des Alkalisalzes genannter Isoverbindung, während der Rückstand auf dem Filter immer mehr zinnoberrothe Färbung annimmt; zur völligen Entfernung des Alkalis wird letzter mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, wobei er in eine feurigrothe, feinnadlige Krystallmasse übergeht. Die Ausbeute an Isoäthindiphtalid belief sich auf 16.5 g; sein Schmelzpunkt liegt bei 346—347° (uncorr.).

Aus der heissen alkalischen Lösung (A) schlägt man mit Salzsäure als violetten Brei das Bisdiketohydrinden nieder, das nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol lange, flache, violettschwarze Nadeln darstellt, im durchfallenden Licht violetbraun erscheint und bei 297° uncorr. schmilzt. Ausbeute: 32.5 g.

Somit sind vom rohen Aethindiphtalid ca. 22 pCt. in Isoäthindiphtalid und ca. 43 pCt. in Bisdiketohydrinden übergegangen. Da nun im rohen Aethindiphtalid kleine Mengen — nach Roser etwa 1 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrids — an Isoäthindiphtalid enthalten sind, so wurde ein Parallelversuch mit 5 g reinem, aus Aethylendibenzoyldicarbonsäure mittels Schwefelsäure regenerirtem Aethindiphtalid[1]) angestellt: dabei erhielten wir etwa 18 pCt. Isoäthindiphtalid neben 52 pCt. Bisdiketohydrinden.

*1. Methylirung des Bisdiketohydrindens.*

Das Bisdiketohydrinden löst sich sowohl in Alkali wie in Ammoniak mit kastanienbrauner Farbe. Um festzustellen, wieviel Wasserstoffatome bei dieser Salzbildung durch Metall ersetzt werden, wurde das Kaliumsalz wie folgt dargestellt. Man kochte 1.5 g der Verbindung mit 20 ccm absolutem Alkohol und 4 ccm 2.5-fach normalem, alkoholischem Kali, wobei sie sich in einen dunklen Bodensatz des Kaliumsalzes verwandelte, das nicht lediglich beim Kochen, sondern erst durch Zutröpfeln von Wasser (ca. 3.5 ccm) zur siedenden Flüssigkeit in Lösung ging. Die braunrothe, ev. schnell filtrirte Lösung ward nun mit 150 ccm absolutem Alkohol vermischt und im verschlossenen Kolben mehrere Stunden stehen gelassen, wobei sich glänzende, braunrothe, quadratische Blättchen abschieden. Das Salz ist hygroskopisch. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0.5408 g Sbst.: 0.208 g KCl,
II. 0.2877 g Sbst.: 0.1112 g KCl,

lassen jedenfalls ersehen, dass sie zwei Atome Kalium enthält:

$C_{18}H_8K_2O_4$. Ber. K 21.31.
$C_{18}H_8K_2O_4 + 1H_2O$. » » 20.31.
Gef. K I. 20.13, II. 20.23.

Will man das Kaliumsalz in die Methylverbindung überführen, so braucht es nicht, wie beschrieben, aus seiner Lösung mit Alkohol

[1]) Der Schmelzpunkt des reinen, aus Nitrobenzol umkrystallisirten Aethindiphtalids liegt bei ca. 328° (uncorr.).

niedergeschlagen zu werden, sondern lässt sich bequemer durch Eindampfen einer Lösung des Bisdiketohydrindens (1 Molekül) in der berechneten Menge Kalilauge (2 Molekülen) gewinnen. Das pulverisirte Salz wird alsdann mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im Rohr 3—4 Stunden lang auf 100° erhitzt; den Rohrinhalt wäscht man mit Wasser aus und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um, aus dem farblose, rhombische Tafeln resp. schief abgeschnittene, flache Nadeln vom Schmp. 203—205° anschiessen, deren Analyse (I) auf das erwartete

Dimethylbisdiketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(CH_3).C(CH_3)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4,$$

stimmt:

I. 0.2051 g Sbst.: 0.5645 g $CO_2$, 0.0819 g $H_2O$.
II. 0.1784 g Sbst.: 0.4902 g $CO_2$, 0.0717 g $H_2O$.
III. 0.1970 g Sbst.: 0.5423 g $CO_2$, 0.0787 g $H_2O$.

$C_{20}H_{14}O_4$. Ber. C 75.47, H 4.40.
Gef. » 75.06, 74.94, 75.08, » 4.44, 4.47, 4.43.

Dass in der vorliegenden Methylverbindung die Methylgruppen nicht an Sauerstoff gebunden, d. h. nicht als Methoxyle vorhanden sind, zeigte das Verhalten gegen Jodwasserstoff; die Substanz blieb nach einstündigem Kochen mit dieser Säure (Sdp. 127°) völlig unverändert, wie sich aus dem Schmelzpunkt und aus der Analyse (II) ersehen liess.

Auf einem zweiten, synthetischen Wege vermochten wir ausserdem den Beweis zu liefern, dass die Methyle nicht bloss an Kohlenstoff haften, sondern im Sinne obiger Formel auf verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt sind.

Nathanson hat gezeigt, dass durch Oxydation

β-Phenyldiketohydrinden in Bisphenyldiketohydrinden

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH\,C_6H_5 \longrightarrow [C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(C_6H_5).]_2$$

übergeht. Die analoge Reaction ist von E. Braun[1]) beim β-*m*-Tolyldiketohydrinden durchgeführt worden. Liess sie sich nun auf das β-Methyldiketohydrinden übertragen, so war als Product die oben beschriebene Dimethylverbindung vom Schmp. 203—205° zu erwarten.

β-Methyldiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CH.CH_3$[2]), wurde deshalb in alkalischer Lösung mit 2.5-procentigem Wasserstoffsuperoxyd so lange allmählich versetzt, bis die rothe Farbe völlig verschwunden war; dabei schieden sich nur Spuren von blättrigen Krystallen ab, und aus der angesäuerten Flüssigkeit liess sich mit Aether lediglich Phtalsäure

[1]) Eduard Braun, diese Berichte 28, 1391.
[2]) F. Nathanson, diese Berichte 26, 2581.

ausziehen; die Oxydation war also offenbar zu weit gegangen. Der Versuch ward daher mit einem anderen Oxydationsmittel und zwar wie folgt wiederholt: Man versetzte eine heisse wässrige Lösung von 1.2 g β-Methyldiketohydrinden auf dem Wasserbade allmählich mit 1.5 g 80-procentigem Kaliumpersulfat; die Flüssigkeit entfärbte sich bald, ward trübe und schied farblose blättrige Krystalle ab. Diese wurden nach $^1/_2$-stündigem Erhitzen der Lösung heiss abfiltrirt und erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch Aussehen (Schmp. 203—205°) und Analyse (s. oben No. III) identisch mit dem oben beschriebenen Dimethylbisdiketohydrinden, welches also im vorliegenden Falle wie folgt entstanden ist:

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CH.CH_3 + O = H_2O + [C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C(CH_3).]_2.$$

2. *Oxydation des Bisdiketohydrindens.*

10 g Bisdiketohydrinden werden in 300 ccm $2^1/_2$-procentiger Kalilauge heiss gelöst und auf dem Wasserbade allmählich mit 150 ccm 2.4-procentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die braune Flüssigkeit verblasst dabei nach und nach und ist schliesslich nur noch gelb gefärbt (L). Nachdem sie auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt ist, übersättigt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein gelbes Gerinnsel sich abscheidet, welches sehr bald pulvrig krystallinische Structur annimmt und nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen auf Thon eine gelbe, kreidige Masse (7 g) darstellt. Sie löst sich anscheinend gar nicht in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Amylalkohol, leichter in kochendem Eisessig und sehr leicht in kochendem Nitrobenzol und Aethylbenzoat, zersetzt sich aber unter Einfluss der Hitze, sobald man grössere Mengen aus jenen Mitteln umkrystallisiren will. Die Reinigung wird daher zweckmässig so vorgenommen, dass man 4 g Substanz mit 16 ccm Nitrobenzol bei nur 120° unter tüchtigem Rühren in Lösung bringt, die alsdann beim Erkalten schöne, citronengelbe, beiderseitig zugespitzte Nadeln resp. schiffförmige Kryställchen anschiessen lässt. Die neue Verbindung schmilzt bei etwa 168—170° zu einer rothen Flüssigkeit, löst sich in Alkalien sowie in Ammoniak mit gelber Farbe und ist, wie die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz zeigen,

Dioxybisdiketohydrinden,

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C(OH).C(OH){<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_6H_4.$$

I. 0.1283 g Sbst.: 0.3144 g $CO_2$, 0.0411 g $H_2O$.
II. 0.1953 g Sbst.: 0.4789 g $CO_2$, 0.0563 g $H_2O$.

$C_{18}H_{10}O_6$. Ber. C 67.08, H 3.11.
Gef. » 66.83, 66.88, » 3.56, 3.20.

Einen Beweis dafür, dass die Hydroxyle nicht an den Benzolringen, sondern im Sinne der gegebenen Formel an den mittleren Kohlenstoffatomen haften, liefert das Verhalten der Substanz gegen siedendes Wasser.

In einer Aufschlämmung von 1.5 g Dioxykörper in 50 ccm Wasser leitet man Dampf ein, wobei nach wenigen Minuten Lösung eintritt. Man dampft sie, nachdem sie noch einige Zeit gekocht hat, nunmehr auf dem Wasserbade ein; es hinterbleibt ein von gelben Nädelchen durchsetzter bräunlicher Syrup zurück, dieser wird mit Wasser verrührt und giebt dabei ein allmählich erstarrendes Harz (A), während die davon abfiltrirte Flüssigkeit sich zu einem stark sauren Syrup (B) eindampfen lässt.

(A) stellt nach dem Zerreiben ein gelbgrünliches Pulver dar, schiesst aus Eisessig in citronengelben Nadeln und Prismen vom Schmp. 208° (Dunkelrothfärbung) an, löst sich in warmem, starkem Ammoniak mit dunkelvioletter Farbe, giebt beim Erhitzen mit Eisessig und Anilin eine tiefblaue Lösung[1]), besteht also aus Anhydrobisdiketohydrinden, $C_{18}H_{10}O_3 = C_6H_4 <^{CO}_{CO}> C = C <^{CH_2}_{C_6H_4}> CO$, welches nach W. Wislicenus und A. Kötzle[2]) beim Kochen mit Wasser aus Diketohydrinden entsteht.

Der Syrup (B) wurde mit Ammoniak übersättigt, und die johannisbeerrothe Lösung mit etwa 10 Volumen absolutem Alkohol vermischt; beim Reiben schied sich ein aus kurzen Säulen oder Nadelbüscheln bestehendes, völlig farbloses Krystallpulver ab, welches das Ammoniumsalz einer Säure darstellte. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde es mit wenig Salzsäure gelöst, die Lösung völlig eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit salzsaurer Phenylhydrazinlösung auf dem Wasserbade erwärmt; hierbei schied sich bald in gelblich feinen Nädelchen ein Hydrazon aus, welches sich durch seinen Schmelzpunkt (214° unter Aufschäumen) und durch die Analysen:

0.1831 g Sbst.: 0.4570 g $CO_2$, 0.0698 g $H_2O$.
0.1564 g Sbst.: 14.6 ccm N, (19°5, 763 mm).

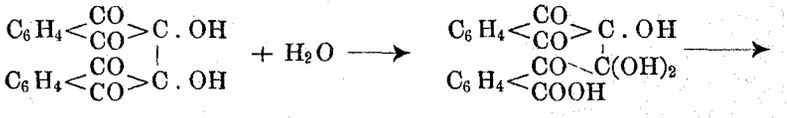
$C_{15}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 67.67, H 3.76, N 10.53.
Gef. » 68.07, » 4.24, » 10.79.

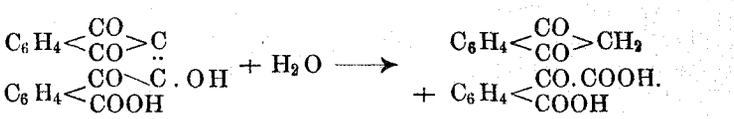
als das von R. Henriques[3]) beschriebene Hydrazon der Phtalonsäure, $C_6H_4 <^{C(CO_2H):N}_{CO\text{———}N} . C_6H_5$, erwies.

---

[1]) C. Liebermann, diese Berichte **30**, 3137.
[2]) W. Wislicenus und A. Kötzle, ebenda **22**, Ref. 581.
[3]) R. Henriques, diese Berichte **21**, 1610.

Demnach stellen Diketohydrinden (welches beim Kochen in Anhydrobisdiketohydrinden übergegangen ist) sowie Phtalonsäure die Producte des Zerfalls des Dioxybisdiketohydrindens dar, welcher sich wie folgt formuliren lässt:





Sieht man von der Isolirung des Dioxykörpers ab, so kann man bei der Oxydation des Bisdiketohydrindens direct Diketohydrinden in Substanz gewinnen; wird nämlich die mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirte Lösung des Bisdiketohydrindens (L) (s. o.) nicht abgekühlt, sondern heiss mit Schwefelsäure übersättigt, so giebt sie keine Fällung, sondern trübt sich nur und scheidet beim Eindampfen auf $^2/_3$ ihres Volumens ein schwarzes, zähes Harz aus. Die davon abgegossene Lösung liefert beim Stehenlassen über Nacht, neben schwarzen Harzkügelchen, Drusen von schwach orangefarbenen Nadeln, die bei 126—128° (statt 129—131°) unter vorangehender Sinterung und Grünfärbung der Wandung des Schmelzröhrchens schmelzen und hiernach sowie durch die Analyse:

0.1621 g Sbst.: 0.4343 g $CO_2$, 0.0644 g $H_2O$.

$C_9H_6O_2$. Ber. C 73.97, H 4.11.
Gef. » 73.07, » 4.41.

nicht ganz reines Diketohydrinden darstellen.

Dioxybisdiketohydrinden kann übrigens auch durch Oxydation mit Kaliumpersulfat aus einer alkalischen Lösung des Bisdiketohydrindens bereitet werden und bildet sich ferner, wenn man das weiter unten beschriebene Dichlorbisdiketohydrinden mit Alkali behandelt.

Der Versuch, die Dioxyverbindung in ein Diacetylderivat zu verwandeln, führte zu einem unerwarteten Resultat; der Körper löste sich in siedendem Essigsäureanhydrid zunächst schnell auf, bald aber gestand die Flüssigkeit schon während des Kochens zu einem Brei orangegelber Nadeln, welche sich nicht mehr in Ammoniak lösten und zwischen 216—218° unter Zersetzung zu einer dunklen Masse schmolzen. Den Analysen zufolge

0.1930 g Sbst.: 0.5013 g $CO_2$ und 0.0517 g $H_2O$.
0.1730 g Sbst.: 0.4493 g $CO_2$ » 0.0415 g $H_2O$.

$C_{18}H_8O_5$. Ber. C 71.05, H 2.63.
Gef. » 70.84, 70.42, » 2.98, 2.65.

ist die Substanz durch Austritt eines Moleküls Wassers aus der Dioxyverbindung hervorgegangen und dürfte demnach als

Bisdiketohydrindenoxyd, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C\overset{O}{\diagup\diagdown}C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$,

aufzufassen sein.

*3. Chlor und Bisdiketohydrinden.*

Man schlämmt 10 g fein zerriebenes Bisdiketohydrinden in 100 ccm Eisessig auf und leitet Chlor unter Umschwenken ein; dabei verschwindet unter freiwilliger Erwärmung die braune Substanz und geht in ein fast farbloses Krystallpulver über. Es empfiehlt sich, grobe Glasperlen hinzuzufügen, damit die gröberen Partikeln des Ausgangsmaterials beim Durchschütteln schneller zertheilt und umgesetzt werden. Das Reactionsproduct wird abgesogen und ist nach dem Auswaschen mit Alkohol für die später beschriebenen Umsetzungen hinreichend rein. Der für die Analyse bestimmte Antheil wurde durch Umkrystallisiren aus der 80—100-fachen Menge siedenden Eisessigs in wasserklaren, spitzrhombischen, gezahnten Krystallen erhalten, die gegen 298° zu einer röthlichen Flüssigkeit schmelzen und aus

Dichlorbisdiketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl.CCl<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$,

bestehen.

I. 0.2175 g Sbst.: 0.1715 g AgCl.
II. 0.1870 g Sbst.: 0.4145 g $CO_2$, 0.0393 g $H_2O$.

$C_{18}H_8Cl_2O_4$. Ber. C 60.17, H 2.23, Cl 19.77.
Gef. » 60.46, » 2.34, » 19.51.

Die Stellung des Chlors ergiebt sich aus folgender Beobachtung: Der Chlorkörper löst sich beim Erwärmen in Kalilauge auf, und die entstandene gelbe Lösung giebt beim Ansäuern eine gelbliche, bröckliche Masse, welche nach dem Abwaschen, Trocknen und Umkrystallisiren aus 120° warmem Nitrobenzol ein mit dem oben beschriebenen Dioxybisdiketohydrinden identisches Product liefert.

Durch 2-stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (10 ccm, Sdp. 127°) und rothem Phosphor (0.5 g) wird die Dichlorverbindung (1 g) wieder zu Bisdiketohydrinden reducirt.

Auch unter dem Einfluss des Natriummethylats werden die Chloratome leicht ausgetauscht. Schlämmt man 1.8 g Dichlorbisdiketohydrinden in 25 ccm Holzgeist auf und fügt dazu eine Lösung von 0.3 g Natrium in 10 ccm Holzgeist unter Umschwenken, so bildet sich zunächst eine klare, grüngelbe Lösung; man filtrirt sie sofort von Spuren ungelöster Substanz ab, worauf im Filtrat ein aus citronengelben Tafeln bestehendes Natriumsalz (A) anschiesst. Dieses löst sich beim Verreiben mit wenig kaltem Wasser klar auf, doch gesteht

die Lösung sehr schnell unter Abscheidung eines gelben, pulvrigen, aus spitzen Rhomben bestehenden Natriumsalzes (B), welches sich von (A) voraussichtlich durch Krystallwassergehalt unterscheidet und von viel Wasser mit gelber Farbe aufgenommen wird. Weder (A) noch (B) konnten selbst durch wochenlanges Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure auf constantes Gewicht gebracht werden.

Das Salz (A) wurde, nachdem es bis zur Gewichtsconstanz auf 135° erhitzt worden war, mit folgendem Resultate analysirt:

I. 0.1962 g Sbst.: 0.4452 g $CO_2$, 0.0783 g $H_2O$.
II. 0.5326 g Sbst.: 0.0789 g NaCl.
III. 0.4508 g Sbst.: 0.0647 g NaCl.
IV. 0.6705 g Sbst.: 0.0972 g NaCl.

$C_{21}H_{17}NaO_7$. Ber. C 62.38, H 4.21, Na 5.69.
Gef. » I. 61.89, » 4.43, » II. 5.64, III. 5.70, IV. 5.82.

Demnach ist das Salz nach der Gleichung

$$C_{18}H_8Cl_2O_4 + 3\,NaOCH_3 = 2\,NaCl + C_{21}H_{17}NaO_7$$

entstanden und vielleicht wie folgt zu formuliren:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,CNa(OCH_3)\\COO\,.\,CH_3\end{matrix}>C(OCH_3)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4.$$

Auf die Anwesenheit dreier Methoxyle lassen auch die folgenden Zeisel'schen Bestimmungen schliessen.

0.2065 resp. 0.1951 g Sbst. gaben 0.3275 resp. 0.3090 g AgJ.
$C_{18}H_8NaO_4(OCH_3)_3 : 3\,(OCH_3)$. Ber. 23.02.
Gef. 20.92, 20.89.

Bei diesen letztgenannten Bestimmungen blieben nach Abtreibung des Jodmethyls im Kolben braune Harzmassen zurück, welche nach dem Auskochen mit Alkohol Isoäthindiphtalid in rothen Nadeln hinterliessen.

Um die den Salzen zu Grunde liegende saure Substanz zu gewinnen, wurden 0.8 g des Salzes (A) oder (B) in 150 ccm kaltem Wasser gelöst und die gelbe Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die weisse pulvrige Fällung nahm meist schwache Rosafarbe an, wurde abgesogen, gewaschen und bei 100° getrocknet, dann in 15 ccm warmem Aceton gelöst und mit 15 ccm Ligroïn versetzt; es schieden sich farblose oder schwach rosafarbige, rhombische Tafeln aus, die sich bei ca 150° gelb färbten, gegen 160° sinterten und zwischen 175—180° schmolzen. Sie lösen sich beim Erwärmen in Natriummethylatlösung mit gelber Farbe, und die entstandene Lösung scheidet citronengelbe Rhomben aus, welche nach Aussehen und Verhalten gegen Wasser mit dem Salz (A) identisch sind.

Die Kohlenstoffbestimmungen der farblosen, sowie der schwach röthlichen Präparate stimmten zwar gut auf Oxymethoxybisdiketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(OH)\,.\,C(OCH_3)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4,$$

doch deuteten die Wasserstoffzahlen und vor allem die Methoxylbestimmungen mit grösserer Wahrscheinlichkeit auf

Dimethoxybisdiketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(OCH_3).C(OCH_3)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4.$$

I. 0.1886 g Sbst.: 0.4680 g $CO_2$, 0.0684 g $H_2O$.
II. 0.2191 g Sbst.: 0.5446 g $CO_2$, 0.0797 g $H_2O$.
III. 0.1760 g Sbst.: 0.4345 g $CO_2$, 0.0655 g $H_2O$.
IV. 0.2238 g Sbst.: 0.5569 g $CO_2$, 0.0817 g $H_2O$.
V. 0.2152 g Sbst.: 0.2658 g AgJ.
VI. 0.2812 g Sbst.: 0.3462 g AgJ.
VII. 0.2132 g Sbst.: 0.2784 g AgJ.

| | Berechnet für | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_{19}H_{12}O_6$ | $C_{20}H_{14}O_6$ | I + V | II + VI | III + VII | IV |
| C | 67.86 | 68.57 | 67.68 | 67.79 | 67.33 | 67.87. |
| H | 3.57 | 4.00 | 4.03 | 4.04 | 4.13 | 4.06. |
| $(OCH_3)$ | 9.23 | 17.71 | 16.24 | 16.29 | 17.22 | — |

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Aceton, welche Hr. W. Landsberger nach seiner Siedemethode[1]) ausführte, ergab:

333; Ber. für $C_{19}H_{12}O_6$: 336; für $C_{20}H_{14}O_6$: 350.

0.2031 g Sbst.: $l = 5.93$, $\Delta = 0.172$.

Es sei schliesslich bemerkt, dass die vorliegende Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure neben Jodmethyl Isoäthindiphtalid ergeben hat, während, wie oben erwähnt, der Dichlorkörper, aus dem die Methylverbindung durch Natriummethylat entstanden ist, beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor das isomere Bisdiketohydrinden lieferte.

*4. Bisdiketohydrinden und Brom*

wirken, in Eisessig mit einander in Berührung gebracht, unter den nämlichen Erscheinungen auf einander ein, wie sie im vorangehenden Abschnitt über die Reaction des Chlors geschildert worden sind. Es entsteht ein weisses Pulver, welches sich sehr schwer in Alkohol und Eisessig, leichter in heissem Nitrobenzol löst und aus diesem beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden, octaëderähnlichen Krystallen anschiesst. In ein ca. 250° warmes Bad getaucht, färbt sich die Substanz bald gelblich bis bräunlich unter Sinterung und schmilzt, je nachdem man langsam oder schnell höher erhitzt, unterhalb oder oberhalb 280° unter Gasentwickelung zu einer braunen Flüssigkeit zusammen. Da die Krystalle beim Behandeln mit Kali einen Körper von den Eigenschaften des Dioxybisdiketohydrindens (neben Bisdiketohydrinden?) ergeben und durch Natriummethylat in gelbe, rhombische Tafeln vom Aussehen und Verhalten des oben erwähnten Natriumsalzes *(A)* ver-

[1]) W. Landsberger, diese Berichte **31**, 458.

wandelt werden, liegt offenbar Dibrombisdiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CBr.CBr(CO)_2C_6H_4$, vor.

Auf diese Formel deuten denn auch die folgenden Brombestimmungen:

I. 0.1836 g Sbst.: 0.1505 g AgBr.
II. 0.2313 g Sbst.: 0.1896 g AgBr.

$C_{18}H_8Br_2O_4$ Ber. Br 35.71.
Gef. » 34.88, 34.88.

*5. Bisdiketohydrinden und Phosphorpentachlorid.*

Während durch die Wirkung des freien Chlors ein Dichlorproduct erhalten wird, führt die Behandlung des Bisdiketohydrindens mit Phosphorpentachlorid zu einem Monochlorkörper. Man verfährt wie folgt:

20 g Bisdiketohydrinden werden mit 100 ccm Phosphoroxychlorid im Kolben nahezu zum Sieden erhitzt, dann unter Umschwenken mit 20 g gepulvertem Phosphorpentachlorid schnell versetzt und über der freien Flamme erhitzt, wobei in kurzer Zeit eine klare, bernsteingelbe Lösung entsteht; sie erstarrt schon in der Wärme, schneller beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man absaugt und mit Alkohol auswäscht (Ausbeute 17—18 g). Der Körper schmilzt bei 242—244°, schiesst aus siedendem Amylalkohol in gezahnten Nadeln an und besteht den Analysen zufolge aus

Chlorbisdiketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$.

I. 0.1616 g Sbst.: 0.3920 g $CO_2$, 0.0431 g $H_2O$.
II. 0.1082 g Sbst.: 0.2637 g $CO_2$, 0.0308 g $H_2O$.
III. 0.2247 g Sbst.: 0.1042 g AgCl.
IV. 0.3147 g Sbst.: 0.1428 g AgCl.

$C_{18}H_9ClO_4$. Ber. C 66.57, H 2.77, Cl 10.94.
Gef. » 66.16, 66.47, » 2.96, 3.16. » 11.47, 11.25.

Der Chlorkörper (0.5) wird durch einstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (5 ccm, Sdp. 127°) und rothem Phosphor (0.25 g) wieder zum Ausgangsmaterial, d. i. Bisdiketohydrinden, reducirt.

Auch unter dem Einflusse alkalischer Mittel verliert die Chlorverbindung leicht das Halogen, doch sind die Producte der Reaction je nach der Form, in der das Alkali zur Verwendung kommt, verschieden.

1) *Alkoholisches Kali* löst den Chlorkörper mit brauner Farbe beim Erwärmen auf; die Lösung giebt nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Salzsäure eine violetbraune Fällung, aus der sich nach dem Trocknen durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol Bisdiketohydrinden in sammtschwarzen Nadeln gewinnen lässt.

2) *Wässriges Kali* nimmt den Chlorkörper gleichfalls mit dunkler Mahagonifarbe schon in der Kälte auf; als die Lösung mit Salzsäure

gefällt und die röthlich-violette Fällung, der sich allmählich farblose Krystalle beimischten, in siedendem Aethylbenzoat gelöst worden war, schied sich aus der Lösung sehr schnell Bisdiketohydrinden aus; die davon abfiltrirte Mutterlauge liess nach Zusatz von Alkohol ein Gemisch von Bisdiketohydrinden und farblosen wetzsteinähnlichen Krystallen ausfallen, von deren Untersuchung vorläufig Abstand genommen wurde. Jedenfalls ist Bisdiketohydrinden nicht das einzige Product, welches bei Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Kali auf das Chlorbisdiketohydrinden entsteht.

3) *Natriumäthylat.* Zu einer Aufschlämmung von 3 g Chlorkörper in 40 ccm absolutem Alkohol giesst man eine Lösung von 0.7 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol. Es entsteht eine fast klare rothgelbe Lösung, die man nach $^1/_2$-stündigem Stehen mit etwa $^1/_4$ L kaltem Wasser verdünnt. Dann fügt man allmählich 30 ccm 5-procentige Salzsäure hinzu, wodurch eine gelbliche Emulsion entsteht, die sich beim Stehen zu einem weissen, schwach violet-stichigen Pulver (ca. 2 g) verdichtet. Nach dem Abwaschen und Trocknen auf Thon wird es mit 25 ccm Aceton gekocht, die Lösung von einer geringen Menge ungelöster violetter Substanz abfiltrirt und mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung versetzt, wonach sich allmählich ein farbloses Pulver abscheidet, das aus kleinen Körnern oder mikroskopischen Säulchen besteht. Die Substanz färbt sich von etwa 160° an dunkel und schmilzt bei etwa 171° unter Dunkelrothfärbung.

Die bei 60—75° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0.1914 g Sbst.: 0.4961 g $CO_2$, 0.0601 g $H_2O$.
II. 0.1778 g Sbst.: 0.4588 g $CO_2$, 0.0551 g $H_2O$.
$C_{18}H_{10}O_5$. Ber. C 70.59, H 3.27.
Gef. » 70.69, 70.38, » 3.49, 3.44.

Demnach ist der Körper:

Oxybisdiketohydrinden, $C_6H_4<\overset{CO}{CO}>C(OH).CH<\overset{CO}{CO}>C_6H_4$.

Da, wie oben erwähnt, die Dichlorverbindung sowie der Monochlorkörper zum Bisdiketohydrinden, die Dioxyverbindung dagegen zum Isoäthindiphtalid durch Jodwasserstoffsäure reducirt wird, so haben wir nunmehr auch den Monoxykörper diesem Agens unterworfen. Es ergab sich, dass letzterer ebenfalls Isoäthindiphtalid ergiebt, und dass daneben noch eine zweite, wohl charakterisirte Verbindung auftritt.

Man kocht zu dem Ende ein Gemisch von 5 g Oxybisdiketohydrinden, 2.5 g rothem Phosphor und 50 ccm Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° am Rückflusskühler, wobei zunächst dunkle Oeltröpfchen auf der Flüssigkeit schwimmen, die sehr bald zu braunrothen Nadeln erstarren. Nach einstündigem Kochen werden die dunklen harzigen Klümpchen (A) abfiltrirt. Das Filtrat giebt auf

Zusatz von Wasser eine harzige, sich zu Flocken zusammenballende Emulsion, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblosen, bei 150° schmelzenden Nadeln (0.7 g) erhalten kann.

Die Substanz wird beim Erwärmen von Alkalilauge mit röthlicher Farbe gelöst; die Analysen, nebst den von Hrn. W. Landsberger ausgeführten ebullioskopischen Bestimmungen in Aceton und Benzol, lassen erkennen, dass der bei 150° schmelzende Körper die Formel $C_{18}H_{12}O_4$ besitzt, also nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{10}O_5 + H_4 = C_{18}H_{12}O_4 + H_2O$$

entstanden ist:

I. 0.1830 g Sbst.: 0.4939 g $CO_2$, 0.0708 g $H_2O$.
II. 0.1891 g Sbst.: 0.5100 g $CO_2$, 0.0704 g $H_2O$.
III. 0.2454 g Sbst.: in 8.10 g Benzol, $\Delta$ 0.26°.
IV. 0.2016 g Sbst.: in 6.61 g Benzol, $\Delta$ 0.255°.
V. 0.3240 g Sbst.: in 6.73 g Aceton, $\Delta$ 0.278°.

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. C 73.97, H 4.11.
Gef. » I. 73.61, II. 73.57, » I. 4.30, II. 4.13.

Molekulargewichtsbestimmung: Ber. 292. Gef. III. 311, IV. 319, V. 290.

Zur weiteren Untersuchung reichte die verfügbare Menge der Substanz nicht aus.

Als das Harz (A) mit Eisessig ausgekocht wurde, hinterblieb ein braunrother, krystallinischer Rückstand, der sich als ein Gemisch von Isoäthindiphtalid (mit siedendem Aethylbenzoat extrahirbar) und rothem Phosphor erwies.

4) *Natriummethylat.* Man schlämmt 7 g Chlorbisdiketohydrinden in 100 ccm Holzgeist auf, fügt dazu eine Auflösung von 1.5 g Natrium in 50 ccm Holzgeist und lässt die beim Umschwenken sofort entstandene orangegelbe Lösung, nachdem man sie mit einem Glasstabe gerieben hat, mehrere Stunden stehen. Dabei scheidet sich ein citronengelbes, aus spitzen Rhomben bestehendes Natriumsalz als Pulver resp. in Krusten (ca. 3.3 g) ab, welches man mit Holzgeist auswäscht. Nach dem Trocknen bei 100° ergab es bei der Analyse:

I. 0.1802 g Sbst.: 0.4264 g $CO_2$, 0.0580 g $H_2O$.
II. 0.4785 g Sbst.: 0.0808 g NaCl.
III. 0.6329 g Sbst.: 0.0957 g NaCl.

$C_{18}H_8(OCH_3)NaO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 64.96, H 3.42, Na 6.55.
Gef. » 64.54, » 3.58, » 6.64, 5.95.

Zur Darstellung des entsprechenden Silbersalzes, $C_{18}H_8(OCH_3)AgO_4$, löst man 1 g Natriumsalz in 150 ccm kaltem Wasser und fügt dann eine Lösung von 1 g Silbernitrat hinzu, worauf die Mischung beim Reiben orangegelbe zugespitzte Nadeln resp. rhombische Tafeln ausfallen lässt; sie ergaben nach dem Trocknen bei 100°:

I. 0.388 g Sbst.: 0.097 g Ag.
II. 0.5562 g Sbst.: 0.1414 g Ag.

$C_{19}H_{11}O_5Ag$. Ber. Ag 25.29. Gef. 25.00, 25.40.

Das diesen Salzen zu Grunde liegende

Methoxybisdiketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.C(OCH_3)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4,$$

isolirt man wie folgt.

3 g Natriumsalz werden mit 200 ccm kaltem Wasser verrührt, die orangegelbe Lösung event. von kleinen Mengen ungelöster Substanz filtrirt und mit verdünnter Salzsäure übersättigt; es entsteht eine gelbliche, flockig-krystallinische Fällung, die beim Durchschütteln sehr bald fast völlig farblos wird und nach dem Abwaschen, Absaugen und Trocknen eine schwachgelbliche, kreidige Masse (2 g) darstellt. Sie wird fein zerrieben und mit etwa 30 ccm kaltem Aceton tüchtig durchgeschüttelt, wobei sie sich fast völlig löst; die filtrirte Lösung wird mit etwa 80 ccm Ligroïn versetzt, worauf sich die gewünschte Substanz in glasglänzenden, farblosen Rhomboëdern resp. flachen Säulen abscheidet. Versucht man den Körper dagegen aus höher siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol, umzukrystallisiren, so erhält man, besonders bei Anwendung grösserer Menge Substanz, durch die längere Einwirkung der Wärme ein Gemenge von farblosen und von braunschwarzen Krystallen.

Die Substanz löst sich in Ammoniak und Alkali mit gelber Farbe, beginnt bei ca. 140° sich zu bräunen, wird bei steigender Wärme immer dunkler braunroth, sintert immer mehr zusammen und ist schliesslich gegen 230° in eine tief dunkelrothe Flüssigkeit übergegangen.

I. 0.2040 g Sbst.: 0.5358 g $CO_2$, 0.0784 g $H_2O$.
II. 0.1821 g Sbst.: 0.4746 g $CO_2$, 0.0619 g $H_2O$.
III. 0.1869 g Sbst.: 0.4854 g $CO_2$, 0.0631 g $H_2O$.

$C_{19}H_{12}O_5$. Ber. C 71.25, H 3.75.
Gef. » 71.63, 71.08, 70.83, » 4.27, 3.78, 3.75.

Eine Methoxylbestimmung und eine von Hrn. W. Landsberger ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung in Aceton ergaben:

I. 0.3012 g Sbst.: 0.2249 Ag J.
II. 0.2342 g Sbst. in 6.11 Aceton: $\Delta$ 0.216°.
III. 0.4005 g Sbst. in 6.76 Aceton: $\Delta$ 0.328°.

$C_{18}H_9O_4(OCH_3)$. Ber. ($OCH_3$) 9.69, M-G 320.
Gef. » 9.85, » 296, 302.

Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird das Methoxybisdiketohydrinden in Jodmethyl (siehe die obige Methoxybestimmung) und Bisdiketohydrinden zerlegt; letzteres wurde nach dem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol durch Analyse ($C_{18}H_{10}O_4$. Ber. C 74.48, H 3.45. Gef. C 74.37, H 3.59; d. h. 0.1561 g Sbst.: 0.4175 $CO_2$ und 0.0496 $H_2O$) identificirt.

Setzt man das oben erwähnte Silbersalz des Methoxyderivates mit Jodmethyl um, so entsteht ein Körper, aus welchem, wie zu erwarten, nur ein Methyl mit Jodwasserstoffsäure abspaltbar ist, und der als

Methylmethoxybisdiketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(CH_3).C(OCH_3)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4\ ,$$

aufzufassen ist. Zur Darstellung dieses Körpers erhitzten wir das Silbersalz mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr 8 Stunden auf 100°, und als dabei nur geringe Umsetzung eingetreten war, noch etwa 3 Stunden auf 130°. Das vom Jodsilber durchsetzte Reactionsproduct wurde mit viel Alkohol ausgekocht, aus dem sich dann beim Erkalten farblose, flache, rhombische Nadeln und Tafeln vom Schmp. 214—216° ausschieden.

$C_{18}H_8O_4(CH_3)(OCH_3)$.

Ber. C 71.85, H 4.19, $(OCH_3)$ 9.28.
Gef. » I. 71.46, II. 71.37, » I. 4.34, II. 4.25, » III. 9.28, IV. 9.04.

I. 0.1661 g Sbst.: 0.4352 g $CO_2$, 0.0648 g $H_2O$.
II. 0.1848 g Sbst.: 0.4836 g $CO_2$, 0.0706 g $H_2O$.
III. 0.2492 g Sbst.: 0.1753 g AgJ.
IV. 0.2790 g Sbst.: 0.1928 g AgJ.

## 199. Oscar Markfeldt: Ueber Aethenyltriamidonaphtalin und seine Acetylverbindung.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In ihrer Abhandlung über Aethenyltriamidonaphtalin[1]) theilen Meldola und Streatfield mit, dass sie bei einem Versuch, zu einer Acetylverbindung genannter Base zu gelangen, ein definirtes Product nicht erhielten, da wahrscheinlich Oxydation eintrete. Bei Gelegenheit der Darstellung einer Reihe von Farbstoffen mit salzsaurem Aethenyltriamidonaphtalin wurde der Versuch genannter Autoren wiederholt und zwar mit bestem Erfolge, denn es wurde ein schön krystallisirter Körper erhalten, der ohne Zweifel die gesuchte Acetylverbindung ist.

Da die Darstellung des Ausgangsmaterials, des salzsauren Aethenyltriamidonaphtalins, in einer von derjenigen genannter Forscher etwas abweichenden Weise erfolgte, soll diese zunächst besprochen werden.

[1]) Journ. chem. soc. **1887**, I, 691.

*Darstellung des salzsauren Aethenyltriamidonaphtalins.*

Meldola und Streatfield stellten das salzsaure Aethenyltriamidonaphtalin dar durch Reduction des Dinitroacet-α-naphtalids mit Zinn und concentrirter Salzsäure. Mit gleich gutem Erfolge lässt sich die Reduction mittels Eisen und Salzsäure bewirken, wobei man das nachherige lästige Einleiten von Schwefelwasserstoff vermeidet. Man arbeitet am besten in folgender Weise:

100 g reines Dinitroacet-α-naphtalid werden mit 600 ccm Alkohol und 250 g Eisenspähne gemischt und am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Man lässt dazu langsam 500 g Salzsäure (1.19 specif. Gew.) tropfen und erhält noch, nachdem alle Säure eingebracht, ca. 1—1½ Stunden im Sieden. Nach Zugabe von ca. 300—400 ccm Wasser wird der Alkohol vollständig verflüchtigt. Beim Abkühlen scheidet sich dann zu Folge Anwesenheit grösserer Mengen Salzsäure das salzsaure Salz in Nädelchen fast vollständig aus. Man saugt das Salz zusammen mit dem Eisen ab, löst in möglichst wenig, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser, kocht unter Zugabe von Thierkohle kurz auf und versetzt das Filtrat mit etwa dem gleichen Volumen starker Salzsäure. Beim Abkühlen erhält man dann das salzsaure Salz in wohl ausgebildeten, schönen Nadeln, die mehr oder weniger rothbraun gefärbt sind.

Das erste Filtrat vom Eisen und der salzsauren Base enthält fast nur die Eisenchloride; etwa vorhandene geringe Mengen der Base können mit verdünnter Schwefelsäure als Sulfat daraus abgeschieden werden.

Das so gewonnene salzsaure Aethenyltriamidonaphtalin zeigt die Eigenschaften, wie sie von Meldola und Streatfield angegeben worden sind.

Die beiden Forscher beschreiben nur einen Azofarbstoff, den sie aus dem Aethenyltriamidonaphtalin und β-Naphtol erhielten. Da dieser Farbstoff in Wasser unlöslich ist, konnten Angaben über das Verhalten desselben zur animalischen oder vegetabilischen Faser nicht gemacht werden.

Die in Wasser löslichen primären Azofarbstoffe, welche aus der Diazoverbindung des Aethenyltriamidonaphtalins mit den üblichen Kuppelungscomponenten entstehen, zeigen eine bemerkenswerthe Affinität zur vegetabilischen Faser, sind jedoch in ihren sonstigen Eigenschaften (Licht-, Wasch-, Säure-Echtheit etc.) nur von geringem Werth. Werthvoll sind dagegen die secundären Disazofarbstoffe, welche durch Zwischenlagerung eines weiter diazotirbaren Amidokörpers entstehen[1]). Man erhält so Farbstoffe, die an Farbkraft den mit Diaminen (Ben-

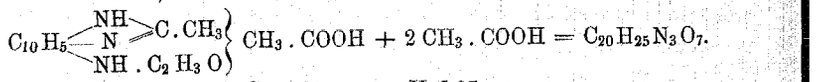
[1]) Vergl. das Patent des »Farbwerks Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy, Mannheim.«

zidin etc.) hergestellten nichts nachgeben. Dabei muss eine weitere werthvolle Eigenschaft einiger dieser Disazofarbstoffe erwähnt werden: Diejenigen Farbstoffe nämlich, welche keine Sulfogruppen enthalten, lassen sich auch in saurer Lösung auf die ungebeizte Baumwolle auffärben. Diese Eigenschaft kommt nicht nur den rein basischen Vertretern dieser Farbstoffgruppe zu, sondern auch denjenigen, welche eine Carboxylgruppe enthalten. So lässt sich z. B. der Farbstoff aus Aethenyltriamidonaphtalin + Phenylenoxaminsäure + *m*-Phenylendiamin gut mit Hülfe von Essigsäure auf ungebeizte Baumwolle auffärben. Auch die Anwesenheit einer Nitrogruppe beeinträchtigt diese Eigenschaft nicht.

*Acetyl-äthenyl-triamidonaphtalin.*

100 g salzsaures Aethenyltriamidonaphtalin werden mit 80 g geschmolzenem Natriumacetat gemischt und 400 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Schon beim häufigeren Umschütteln des Gemisches tritt starke Wärmeentwickelung ein. Man kocht nun am Rückflusskühler so lange, bis eine Probe beim Diazotiren und Binden mit α-Naphtol keinen rothen Farbstoff mehr giebt, was nach einigen Stunden der Fall ist. Lässt man jetzt erkalten, so sammelt sich zunächst das Kochsalz am Boden des Rundkolbens, und später scheiden sich schöne Blättchen der Acetylverbindung ab. Man saugt ab und krystallisirt aus Eisessig unter Zugabe von Thierkohle um. So wird das essigsaure Acetyläthenyltriamidonaphtalin in prächtigen, perlmutterglänzenden, weissen Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt über 280° und konnte nicht genau ermittelt werden. Im Probirröhrchen vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Der Körper enthält ausser der zur Salzbildung erforderlichen Menge Essigsäure auch noch Krystallessigsäure, welche durch Trocknen bei 130° noch nicht entfernt wird. Im Ganzen sind 3 Mol. Essigsäure vorhanden, wovon wohl 2 Mol. Krystallsäure sein dürften.



$$C_{10}H_5\begin{cases}NH\\ N\\ NH\end{cases}\!\!>C.CH_3\Big\} CH_3.COOH + 2\,CH_3.COOH = C_{20}H_{25}N_3O_7.$$

Ber. C 57.28, H 5.97.
Gef. » 57.6, 57.15, » 6.0, 5.7.

Das erste Filtrat vom Kochsalz und dem essigsauren Acetyläthenyltriamidonaphtalin wird ebenso, wie der zum Umkrystallisiren verwendete Eisessig abdestillirt. Man erhält dabei schliesslich eine dicke, zähflüssige, dunkelbraune Masse, die beim Erkalten unter Bildung radial angeordneter, nadelförmiger Krystalle erstarrt. Den mit Krystallen durchsetzten Rückstand verarbeitet man am bequemsten auf die freie Acetyläthenyltriamidonaphtalinbase, indem man dieselbe nach dem Auflösen des Krystallkuchens in heissem Wasser durch

Zusatz von kaustischen oder kohlensauren Alkalien abscheidet, abfiltrirt, nochmals in stark verdünnter Essigsäure löst, mit Thierkohle entfärbt und nach dem Erkalten mit Ammoniak fällt. Wird sie nun aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man sie in schneeweissen, prächtigen, atlasglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem ziemlich schwer, in Alkohol sehr leicht, in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform unlöslich sind. Der Schmelzpunkt der Base liegt über 280° und konnte nicht genau festgestellt werden. Wird die Base im Probirröhrchen vorsichtig erhitzt, so schmilzt sie zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten mit verbleibender Durchsichtigkeit schellackähnlich erstarrt; bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit der acetylirten gegenüber der nicht acetylirten Aethenylbase, welch' letztere ihrer Leichtlöslichkeit und leichten Oxydirbarkeit wegen noch nicht in freiem Zustande gewonnen werden konnte; während sich die wässrige Lösung der Aethenylbase bald roth färbt und sich allmählich zersetzt, bleibt die wässrige Lösung der acetylirten Base unverändert.

Das Acetyläthenyltriamidonaphtalin enthält Krystallwasser, das zum grössten Theil beim Trocknen bei 110° entweicht.

0.500 g Substanz verloren an Gewicht 0.062 g.

$C_{14}H_{13}N_3O + 2H_2O$. Ber. $H_2O$ 13.08. Gef. $H_2O$ 12.4.

Es sind also wahrscheinlich 2 Mol. Krystallwasser vorhanden, wofür auch die gefundenen Analysenzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff sprechen.

$$C_{10}H_5\begin{cases} NH \\ N \\ NH \end{cases}\!\!>\!C.CH_3 + 2H_2O.$$
$$\qquad\qquad\quad .C_2H_3O$$

Ber. C 61.09, H 6.18.

Gef. » 61.81, 61.93, » 6.84, 6.78.

Die Acetylirung des Aethenyltriamidonaphtalins lässt sich übrigens auch mittels Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat bewirken, nur ist dann ein längeres Kochen (ca. 30—40 Stunden) erforderlich.

Ueber einige Salze des Acetyläthenyltriamidonaphtalins, welche aus der Lösung des essigsauren Salzes durch Fällen mit den entsprechenden Säuren dargestellt, jedoch noch nicht eingehender untersucht wurden, möge noch Folgendes erwähnt werden:

### Salzsaures Acetyläthenyltriamidonaphtalin

fällt in schönen, weissen, atlasglänzenden, flachen Nadeln, die nach dem Trocknen Neigung haben, sich am Licht rosa zu färben. Leicht und ohne Zersetzung (im Gegensatz zur nicht acetylirten salzsauren Aethenylbase) in Wasser löslich. Die wässrige Lösung zeigt beim Kochen mit Eisenchlorid weder Farbenwechsel noch Abscheidung eines Oxydationsproductes.

Schwefelsaures Acetyläthenyltriamidonaphtalin.

Schöne, flache, schwach rosa gefärbte Nadeln. Während das schwefelsaure Aethenyltriamidonaphtalin selbst in kochendem Wasser fast unlöslich ist, löst sich das schwefelsaure Salz der acetylirten Base in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch aus.

Salpetersaures Acetyläthenyltriamidonaphtalin.

Weisse Nädelchen, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich. Scheidet sich beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in langen farblosen Nadeln wieder aus.

Pikrinsaures Acetyläthenyltriamidonaphtalin.

Gelbe Nädelchen, die sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen.

Ueber einige mit der Acetylverbindung gewonnene Derivate des Aethenyltriamidonaphtalins hoffe ich in kurzer Zeit berichten zu können.

Mannheim, Labor. d. Farbw. Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy.

---

## 200. George F. Jaubert: Beiträge zur Constitution der Safranine.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Vor einiger Zeit habe ich versucht, an dieser Stelle [1]) festzustellen, dass:

1. die Safranine eine symmetrische Constitution besitzen,

2. die basische salzbildende Gruppe nicht am Azinstickstoff liegt, sondern durch eine der symmetrischen Aminogruppen gebildet wird, d. h. die Safranine enthalten eine parachinoïde Bindung.

Den heutigen Kenntnissen entsprechend, gilt das Witt'sche Phenosafranin als einfachstes Safranin. Einfachere Derivate dieser Körperklasse habe ich versucht darzustellen, wie Safranine, welche z. B. am Azinstickstoff statt der Phenylgruppe eine Alkylgruppe enthalten. Complicirtere Derivate, wie naphtylirte Safranine, sind auch dargestellt worden.

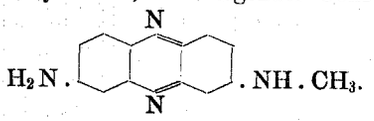
---

[1]) Diese Berichte **28**, 270, 508, 1578.

Auf die Darstellung eines am Azinstickstoff alkylirten Safranins habe ich schon in einer früheren Notiz [1]) kurz hingedeutet; es sei mir gestattet, auf diese Verbindung zurückzukommen und die erhaltenen Resultate dieser Untersuchung mitzutheilen.

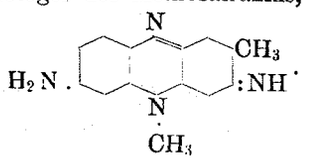
Bei der Benennung dieser neuen Derivate werde ich für die am Azinstickstoff methylirten bezw. äthylirten, phenylirten, naphtylirten Derivate, die Präfixe Metho, Aetho, Pheno, Naphto etc. anwenden [2]).

Methosafranin. Durch Oxydiren mit Kaliumbichromat, einer Mischung von gleichen Molekülen von *p*-Phenylendiamin und Monomethyl-*m*-phenylendiamin, glaubte ich dieses einfachste Glied der Safraninfarbstoffe darstellen zu können. Bei dieser Oxydation greift aber die Aminogruppe des *p*-Phenylendiamins in die *p*-Stellung der substituirten Aminogruppe des *m*-Phenylendiamins ein, und es entsteht, statt des erwarteten Safranins, das isomere Methylaminoeurhodin (monomethylirtes Phenylenroth) von folgender Constitution:




Aehnliche Körper sind schon von Noelting durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Monoäthyl-*m*-phenylendiamin dargestellt worden [3]).

Wird in der oben angeführten Reaction statt des Monomethyl-*m*-phenylendiamins das Monomethyl-*m*-toluylendiamin angewendet, so entsteht mit Leichtigkeit ein Homologes des Methosafranins, d. h. das

Methotolusafranin, 


Dieser neue Farbstoff besitzt alle Eigenschaften der Safranine: er löst sich in Wasser mit rother Farbe und färbt tannirte Baumwolle in alkaliechten Nuancen, die Lösung in Salzsäure ist blau, in Schwefelsäure grün. Das Methotolusafranin giebt eine violet-blaue Diazoverbindung, welche beim Kochen in alkoholischer Lösung in das entsprechende Methotoluaposafranin übergeht (siehe weiter unten).

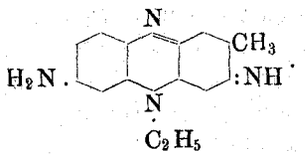
Da ich eine grössere Menge von Monoäthyl-*m*-toluylendiamin,

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ NH_2 & (2), \\ NH.C_2H_5 & (4) \end{cases}$$

zur Verfügung hatte, so habe ich das Aethotolusafranin dargestellt und einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1578; Comptes rendus de l'Académie des Sciences 121, 947. [2]) Diese Berichte 29, 414. [3]) Diese Berichte 19, 548.

Aethotolusafranin, 

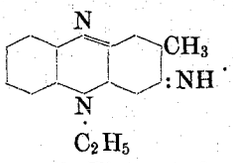
Dieser neue Farbstoff wurde dargestellt, durch Oxydiren in der Kälte, einer Mischung von gleichen Molekülen *p*-Phenylendiamin und Monoäthyl-*m*-toluylendiamin, mit einer zwei Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumbichromat und in Abwesenheit von Mineralsäuren. Es bildet sich zuerst in der Kälte ein violettes Indamin, welches durch Kochen in das Aethotolusafranin übergeht. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Das salzsaure Aethotolusafranin bildet ein krystallinisches, grün schillerndes Pulver. Der neue Farbstoff löst sich in Wasser mit rother Farbe, die Lösung in concentrirter Salzsäure ist blau, in Schwefelsäure grün. Durch Verdünnen der schwefelsauren Lösung geht die Farbe von grün durch blau und violet in roth über.

Das Aethotolusafranin, mit salpetriger Säure behandelt, giebt eine violet-blaue Diazoverbindung, welche, mit $\beta$-Naphtol combinirt, ein Blau liefert; dieser Azofarbstoff färbt tannirte Baumwolle in echten violetten Nüancen. Die Diazoverbindung giebt Platin- und Gold-Doppelsalze.

Das Aethotolusafranin färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle in lebhaften Ponceau-Nüancen.

Wird das Aethotolusafranin in alkoholischer Lösung diazotirt und die Lösung zum Sieden erhitzt, so wird die Aminogruppe eliminirt und es entsteht das Aethotoluaposafranin, anscheinend von folgender Constitution:



Dieser Körper besitzt alle Eigenschaften des Aposafranins (siehe weiter unten).

Das salzsaure Aethotolusafranin, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 150° getrocknet, gab folgende Daten:

$C_{15}H_{16}N_4 . HCl$. Ber. N 19.76, Cl 12.30.
Gef. » 18.92, » 12.95.

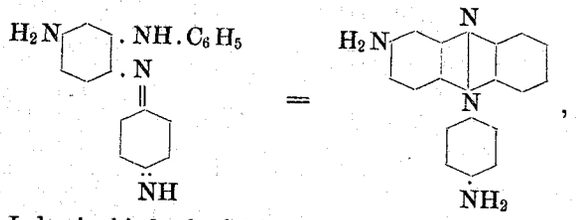
### Trinitrophenosafranin.

R. Nietzki behauptet[1]), dass meine Safraninsynthese aus metasubstituirten Diphenylaminen ebenso wenig wie die Bildung dieser

[1]) Diese Berichte 28, 1354.

Körper aus dem *p*-Diaminodiphenylamin im Stande ist, für die symmetrische oder die asymmetrische Formel der Safranine einen Beweis zu liefern.

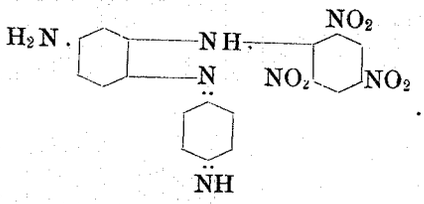
Die Safraninbildung aus dem *m*-Aminodiphenylamin, nach Nietzki's Angaben, verläuft nach folgendem Schema:



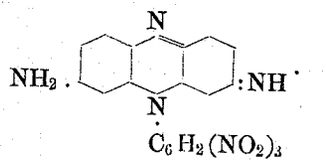
d. h. der Indamin-bindende Stickstoff greift in den freien Benzolkern ein, und zwar in die *o*-Stellung zum Diphenylaminstickstoff.

Durch die Darstellung von am Azinstickstoff alkylirten Safraninen ist es schon bewiesen worden, dass die Annahme Nietzki's unrichtig ist, heute aber bringe ich einen definitiven Beweis für die Richtigkeit der symmetrischen Formel der Safranine.

Durch Condensiren von Pikrylchlorid mit *m*-Phenylendiamin erhält man ein trisubstituirtes Aminodiphenylamin, dessen *o*-Stellungen alle besetzt sind. Diese Substanz kann beim Zusammenoxydiren mit *p*-Phenylendiamin nach den Angaben von Nietzki kein Safranin liefern:



Im Gegentheil aber erhält man mit grosser Leichtigkeit das erwartete Trinitrophenosafranin von folgender Constitution:



Mit dieser Synthese ist die Richtigkeit der symmetrischen Safraninformel bewiesen.

### Darstellung des Trinitrophenosafranins.

5 g Pikrylchlorid, 5 g salzsaures *m*-Phenylendiamin, 5 g entwässertes Natriumacetat und 50 ccm Alkohol werden am Rückflusskühler 2 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die abgeschiedene

Masse, aus rothen Krystallen bestehend, abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Ausbeute 5.5 g. (Theorie 6.7 g.)

Das Trinitro-*m*-aminodiphenylamin besitzt die folgende Constitution:

$$\underset{(3)}{H_2N} . C_6H_4 . \underset{(1)}{NH} . C_6H_2\underset{2.4.6}{(NO_2)_3}.$$

Es bildet orangerothe Krystalle, welche in Alkohol und Eisessig wenig löslich sind, dagegen leicht löslich in Aceton. Das Trinitro-*m*-aminodiphenylamin lässt sich diazotiren, die Diazoverbindung, mit Salicylsäure combinirt, giebt ein Orange.

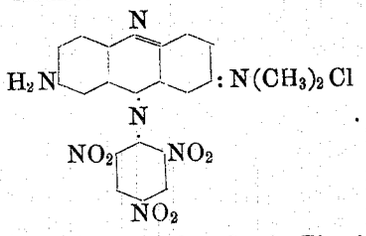
Das Trinitro-*m*-aminodiphenylamin ist in verdünnter Natronlauge sehr leicht löslich. Aus Aceton krystallisirt, schmilzt es bei 206—207°.

$C_{12}H_9O_6N_5$. Ber. N 21.94. Gef. N 21.13.

Beim Zusammenoxydiren von gleichen Molekülen Trinitro-*m*-aminodiphenylamin und salzsaurem *p*-Phenylendiamin erhält man ein blaugrünes Indamin, welches durch Erhitzen in alkoholischer Lösung das entsprechende Trinitrophenosafranin liefert.

Das Trinitrophenosafranin färbt in sehr blauen Nuancen, wie etwa Safranin M des Handels.

Der schweren Löslichkeit des Trinitro-*m*-aminodiphenylamins wegen ist die Darstellung des Trinitrophenosafranins keine leichte. Deswegen habe ich das leicht darzustellende Trinitrodimethylphenosafranin eingehend studirt:



Dieser Farbstoff kann entweder durch Einwirken von Nitrosodimethylanilin auf Trinitro-*m*-aminodiphenylamin, oder durch Zusammenoxydiren von gleichen Molekülen Trinitro-*m*-aminodimethyldiphenylamin und *p*-Phenylendiamin dargestellt werden.

Trinitrodimethyl-*m*-aminodiphenylamin wurde durch Condensiren von Pikrylchlorid mit *m*-Aminodimethylanilin dargestellt:

11 g salzsaures *m*-Aminodimethylanilin, 5 g entwässertes Natriumacetat, 12 g Pikrylchlorid und 250 ccm Alkohol werden 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird die rothbraune Krystallmasse abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Ausbeute 15.5 g.

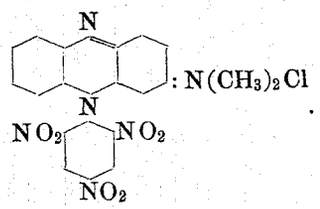
Das Trinitrodimethylphenosafranin wurde dargestellt wie folgt:

5 g Trinitrodimethyl-*m*-aminodiphenylamin und 120 g Eisessig werden zusammen gekocht, bis Lösung eingetreten ist, diese warme Lösung wird in eine ebenfalls warme Lösung von 5 g salzsaurem *p*-Phenylendiamin, 3 g Natriumacetat und 100 g Eisessig eingetragen. Das Gemisch wird mit Eis abgekühlt und mit 1.2 g Kaliumbichromat, in 30 ccm Wasser gelöst, oxydirt.

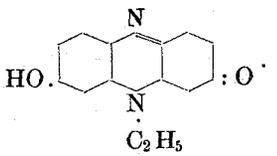
Das blaugrüne Indamin scheidet sich ab. Beim Kochen mit Wasser oder besser mit Alkohol geht es in das Safranin mit theoretischer Ausbeute über. Das Trinitrodimethylphenosafranin krystallisirt aus Alkohol in grünglänzenden Nadeln, es löst sich mit carminrother Farbe in Wasser, mit rein blauer Farbe in concentrirter Salzsäure und mit grasgrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf. Das oben erhaltene Salz ist das salzsaure Salz, es löst sich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe und gelbbrauner Fluorescenz. Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Natriumnitrit und Salzsäure eine blaue Monodiazoverbindung, welche mit $\beta$-Naphtol ein Dunkelblau liefert.

$C_{20}H_{16}N_7O_6Cl$. Ber. N 20.18, Cl 7.31.
Gef. » 19.84, » 8.02.

Durch Kochen der Diazoverbindung des Trinitrodimethylphenosafranins in alkoholischer Lösung erhält man, unter Eliminirung des Stickstoffs, ein Aposafranin anscheinend von folgender Constitution:



Synthese von Safranolen.

Aethosafranol, 

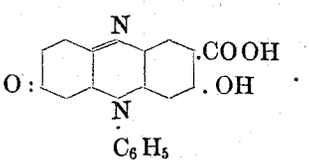
verdünnt, die tiefrothe Lösung filtrirt und das Aethosafranol in der Kälte mit Essigsäure gefällt.

Ausbeute 5 g.

Des Aethosafranol bildet ein braunes, krystallinisches Pulver mit lebhaftem grünem Schiller. Das Aethosafranol ist sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether; es löst sich leicht in Mineralsäuren mit gelber, und mit rother Farbe in verdünnten Alkalien. Ein Alkaliüberschuss schlägt das in concentrirten Alkalien unlösliche Aethosafranolalkali nieder. Wird das Aethosafranol in der theoretischen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und die rothe Lösung mit Kochsalz ausgesalzen, so erhält man das leicht krystallisirende Aethosafranolnatrium, welches, aus Kochsalzlösung umkrystallisirt, bei der Analyse folgende Daten lieferte:

$C_{14}H_{11}N_2O_2Na$. Ber. Na 8.17.
Gef. » 9.91, 8.95 (als $SO_4Na_2$).

Phenosafranolcarbonsäure,




Diese Safranolcarbonsäure entsteht durch Oxydiren von gleichen Molekülen *m*-Oxydiphenylamin und *p*-Aminosalicylsäure:

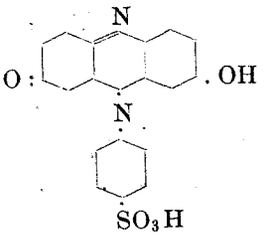
18 g salzsaure *p*-Aminosalicylsäure, 18 g *m*-Oxydiphenylamin, 1 L Wasser und 40 g Natronlauge von 30 pCt. werden zusammen gemischt, man kocht auf und lässt erkalten. Dann giesst man eine kalte Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 300 ccm Wasser zu und lässt unter Rühren 24 Stunden stehen. Dann werden 200 ccm Natronlauge von 30 pCt. zugegeben und die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt; das Gemisch nimmt bald eine rothe Farbe an; sobald diese Farbstoffbildung nicht mehr ein Zunehmen zeigt, wird mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten die Phenosafranolcarbonsäure mit Essigsäure gefällt. Die rothen Flocken werden abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge wieder aufgelöst, und die entstandene rothe Lösung mit Kochsalz ausgesalzen.

Das trockne Natriumsalz der Phenosafranolcarbonsäure bildet ein rothes krystallinisches Pulver; es löst sich leicht in Wasser, wird aber durch Zugabe von Essigsäure gefällt.

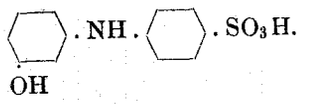
$C_{19}H_{11}N_2O_4Na$. Ber. Na 6.5. Gef. Na 7.0.

Die Phenosafranolcarbonsäure färbt mit Chrom gebeizte Wolle in stumpfen rothen Nuancen.

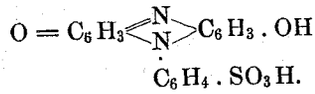
Phenosafranolsulfosäure,



Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *m*-Oxydiphenylamin erhält man nach einem Patent der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrication eine *m*-Oxydiphenylaminsulfosäure, anscheinend von folgender Constitution:



Diese giebt, mit *p*-Nitrosophenol condensirt, die folgende Phenosafranolsulfosäure:



6 g Nitrosophenolnatrium, 7.5 g *m*-oxydiphenylaminsulfosaures Natrium und 250 ccm Wasser werden auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis ein Zunehmen der Farbstoffbildung nicht mehr nachweisbar erscheint. Alsdann wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure gefällt.

Ausbeute: 6 g.

Die Phenosafranolsulfosäure bildet ein braunes, grün schillerndes, krystallinisches Pulver; sie löst sich leicht in kochendem Wasser und in verdünnten Alkalien. Die alkalische Lösung wird durch Zugabe von Kochsalz ausgesalzen. Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser; diese Lösung färbt, nach Zusatz von Schwefelsäure, die Wolle in rothen unechten Nuancen.

$C_{18}H_{12}N_2O_5S$. Ber. S 8.68. Gef. S 8.99.

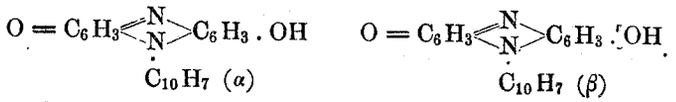
### *α*- und *β*-Naphtosafranole.

Diese Derivate werden durch Condensiren von *p*-Nitrosophenol mit *m*-Oxyphenyl-*α*- oder -*β*-Naphtylamin in alkalischer Lösung dargestellt.

Diese Oxybasen wurden nach Calm durch Erhitzen von Resorcin, *α*- oder *β*-Naphtylamin und Chlorcalcium dargestellt.

Beide Naphtosafranole stellen grünkrystallinische Pulver dar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien. Die Na-

triumsalze wurden analysirt, die erhaltenen Daten sprechen für die folgenden Formeln:

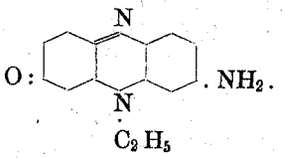


$C_{22}H_{13}O_2N_2Na$. Ber. Na 6.38.

Gef. α-Safranol 7.20, β-Safranol 7.05.

Synthese von Safraninonen.

Aethosafraninon,



5 g Nitrosoanilin, 3 g Monoäthyl-*m*-aminophenol, 3 g Natriumacetat und 200 ccm Alkohol oder Eisessig werden auf dem Wasserbad erhitzt, bis ein Zunehmen der Farbstoffbildung sich nicht mehr beobachten lässt. Nach dem Entfernen des Alkohols wird die Farbstoffschmelze in angesäuertem Wasser gelöst und nach dem Filtriren durch wiederholtes Fällen mit Kochsalz und Lösen in Alkohol der neue Farbstoff gereinigt.

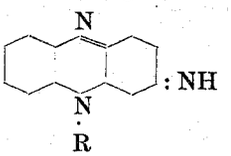
Die Ausbeute ist eine sehr unbefriedigende, es wird kaum 1 g des neuen Farbstoffes erhalten.

Das Aethosafraninon bildet ein rothes krystallinisches Pulver, welches aus Essigsäure krystallisirt. Das mit Kochsalz ausgeschiedene Aethosafraninon ist das salzsaure Salz; es löst sich leicht in Wasser mit rother Farbe, in concentrirter Salzsäure mit blauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig-grüner Farbe; diese Lösung zeigt den Dichroïsmus der Rosindonderivate von O. Fischer und Hepp. In Alkohol löst sich der neue Farbstoff mit orangerother Farbe und gelber Fluorescenz.

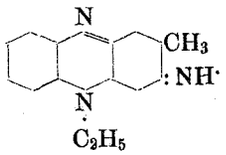
$C_{14}H_{13}ON_3$. Ber. N 17.60. Gef. N 17.05.

Synthese von Aposafraninen.

Diese Derivate besitzen die folgende Formel:



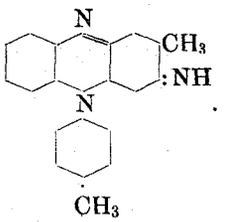
und entstehen durch Entamidirung der entsprechenden Safranine. Das erste Glied dieser Farbstoffklasse wurde von R. Nietzki und Otto dargestellt und von O. Fischer und Hepp »Aposafranin« genannt.

Aethotoluaposafranin, 

Dieser Farbstoff entsteht durch Entamidirung des Aetho-tolusafranins. Man verfährt wie folgt: Das Aethotolusafranin wird in Alkohol gelöst, mit der theorotischen Menge Natriumnitrit und Schwefelsäure versetzt und das Gemisch am Rückflusskühler gekocht. Sobald die Stickstoffentwickelung vorbei ist, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Die rothe Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und der neue Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Durch wiederholtes Krystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man das Aposafranin als mikrokrystallinisches Pulver mit lebhaftem grünem Schiller. Es löst sich leicht in Wasser mit carminrother Farbe; die wässrige Lösung ist etwas blaustichiger, als diejenige des entsprechenden Safranins, zeigt aber keine Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure löst sich das Aposafranin mit blauvioletter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auf. Diese Lösung giebt beim Verdünnen und Versetzen mit Natriumnitrit keine Diazoverbindung. Natriumacetat und Natriumcarbonat sowie Ammoniak fällen die wässrige Lösung des Aethotoluaposafranins nicht, Natronlauge aber scheidet die Base ab.

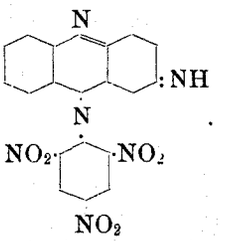
Das Chlorhydrat, bei 150° getrocknet, wurde analysirt und gab folgende Daten:

$C_{15}H_{15}N_3 . HCl$. Ber. N 15.36, Cl 12.98.
Gef. » 14.75, » 13.50.

Methyl-pheno-toluaposafranin, 

Dieses Aposafranin entsteht durch Entamidirung des isomeren Safranins T des Handels (siehe diese Berichte 28, 270).

Dieses Safranin wurde durch Oxydiren von gleichen Molekülen *m*-Amino-*p*-ditolylamin und *p*-Phenylendiamin synthetisch dargestellt. Durch Diazotirung in alkoholischer Lösung erhält man das entsprechende Aposafranin mit guter Ausbeute. Das salzsaure Salz stellt ein grünes Pulver dar, welches sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Es löst sich in Wasser mit carminrother Farbe ohne Fluorescenz und besitzt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Aposafranins.

Trinitroapophenosafranin, 

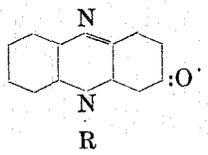
Das Trinitrophenosafranin lässt sich leicht in Aposafranin überführen. Man verfährt wie oben angegeben. Das Trinitroapophenosafranin besitzt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Aposafranins, wird aber schon durch schwächere Alkalien gefällt. Von diesem Körper habe ich nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt:

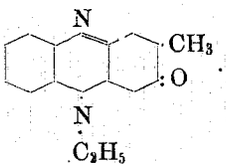
$C_{18}H_{10}N_6O_6 . HCl$. Ber. N 18.90. Gef. N 18.03.

## Synthese von Aposafranonen.

Die Aposafranone entstehen durch Entamidirung der Aposafraninone oder durch Erhitzen der Aposafranine am Rückflusskühler mit 75-proc. Schwefelsäure. Das Apophenosafranon entsteht ferner durch Behandeln des Aposafranins mit Natronlauge.

Die Aposafranone besitzen die folgende Constitution:



Apoäthotolusafranon, 

6 g Apoäthotolusafranin werden mit 60 g 75-proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler 10 Stunden erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit viel Wasser verdünnt und die rothe Lösung kochend heiss filtrirt. Der Rückstand wird mit heissem Wasser extrahirt. Die Filtrate werden zusammen gebracht und nach dem Erkalten zuerst die Schwefelsäure mit Natriumcarbonat neinahe neutralisirt und dann das wenig basische Apoäthotolusafranon mit Natriumacetat gefällt. Das Aposafranon wird durch Lösen in einer verdünnten Mineralsäure und Fällen mit Natriumacetat gereinigt, worauf man kleine braune Nadeln erhält.

Das Apoäthotolusafranon löst sich etwas in heissem Wasser mit carminrother Farbe, sehr leicht in Alkohol, aber ohne Fluorescenz; es löst sich mit braunrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung zeigt den Dichroismus der Rosindonderivate.

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.08.

Paris, März 1898.

---

## 201. Hermann Kunz-Krause: Untersuchungen in der Zimmtsäurereihe.

### I. Mittheilung: Ueber das Verhalten des Cumarins, bezw. der Cumarole und einiger weiterer Derivate zu metallischem Natrium und über die dabei auftretenden Fluorescenzerscheinungen[1]).

(Eingegangen am 6. April.)

Die in dem Hefte 5 der »Berichte« enthaltene Mittheilung von Richard Meyer[2]): »Fluorescenz und chemische Constitution« lässt es mich nothwendig erscheinen, schon jetzt über Versuche zu berichten, deren Mittheilung eigentlich erst nach Abschluss der ganzen Untersuchung geplant war.

Vor einer Reihe von Jahren gelang es mir[3]), aus der Atropa Belladonna eine krystallisirende Substanz, die Chrysatropasäure zu isoliren, welche später von E. Schmidt mit dem β-Methyl-Aesculetin, $C_{10}H_8O_4$, identificirt wurde. Diese nach dem in der Anmerkung erörterten Nomenclaturprincip als 4-Oxy-5-Methoxy-Cumarol zu bezeichnende Verbindung ist ausser durch die prächtig blaue Fluorescenz ihrer wässrigen wie alkoholischen Lösungen — deren Intensität durch Zugabe von etwas Alkali noch erhöht wird — durch das Verhalten ihrer absolut-alkoholischen Lösung gegen metallisches Natrium charakterisirt. Trägt man in die absolut-alkoholische Lösung des Körpers, ev. unter Abkühlen, metallisches Natrium in dünnen Scheiben ein, so löst sich das Metall unter Wasserstoffentwickelung, und gleichzeitig scheidet sich ein voluminöser, hochgelber, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag

[1]) Mit Rücksicht auf in der folgenden Mittheilung darzulegende Gründe möchte ich vorschlagen: »Alle von den Oxyzimmtsäuren derivirende, nach dem Typus des Cumarins constituirte δ-Lactone, die sonach — mit Ausnahme des Cumarins selbst — noch Hydroxylgruppen als solche oder in Form von Methoxylen etc. am Kern enthalten, unter dem Gruppenbegriff der »Cumarole« zusammenzufassen.« Das Cumarin selbst würde den Prototyp der ganzen Gruppe — das Cumarol κατ' ἐξοχήν darstellen.

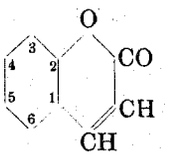
[2]) Diese Berichte **31**, 510. [3]) Arch. der Pharm. **223** (1885), 701.

einer Natriumverbindung ab. Diese letztere ist stark hygroskopisch und wird daher auch von Wasser sehr leicht zu einer tiefgelben, herrlich blau fluorescirenden Flüssigkeit gelöst.

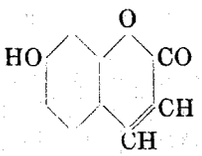
Es erschien nun interessant, diese von mir bereits im Jahre 1885 beschriebene Reaction[1]) auch auf die übrigen Cumarinderivate, bezw. auf die Verbindungen der Styrolreihe überhaupt auszudehnen; zugleich aber damit auch eine nähere Prüfung der Frage zu verbinden, »ob, bezw. in wie weit die dabei in einigen Fällen auftretenden Fluorescenzerscheinungen in Verbindung mit der Constitution zu bringen sind.«

Von den hier in Frage kommenden Verbindungen wurden bislang untersucht: Cumarol (Cumarin), 4-Oxy-Cumarol (Umbelliferon), 3.4-Dioxy-Cumarol (Daphnetin), bezw. Daphnin, 4.5-Dioxy-Cumarol (Aesculetin), bezw. Aesculin, 4-Oxy-5-Methoxy-Cumarol (Chrysatropasäure), *o*-Methoxy-Cumaraldehyd, Zimmtsäure, *o*-Cumarsäure[2]), 3-4-Dioxy-Zimmtsäure (Kaffeesäure), Piperinsäure, Glykosyl-Dioxyzimmtsäure (sog. Kaffee- oder Maté-Gerbsäure) und Piperin.

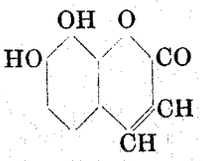
Von diesen Verbindungen liefern lediglich Umbelliferon, Daphnetin (bezw. Daphnin), Aesculetin (bezw. Aesculin) und Chrysatropasäure Natriumverbindungen, deren wässrige Lösungen durch Fluorescenz ausgezeichnet sind. Diesen Verbindungen wäre noch — abgesehen von der *o*-Cumarsäure — das Cumarin selbst an die Seite zu stellen, denn auch dieses hat bereits ein, wenn auch nur schwaches Fluorescenzbestreben. Es sind dies aber sonach sämmtliche der bis jetzt von mir nach dieser Richtung hin untersuchten Cumarole:



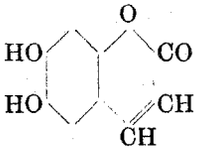

Cumarol
(Cumarin).



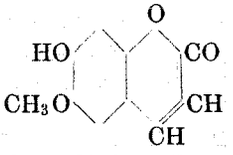

4-Oxy-Cumarol
(Umbelliferon).




3.4-Dioxy-Cumarol
(Daphnetin).




4.5-Dioxy-Cumarol.
(Aesculetin).



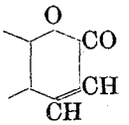

4-Oxy-5-Methoxy-Cumarol
(Chrysatropasäure, β-Methyl-Aesculetin).

[1]) loc. cit. 706.

[2]) Für die Ueberlassung dieser Verbindung, wie auch des *o*-Methoxy-Cumaraldehyds spreche ich Hrn. Dr. Bertram, wie den Herren Schimmel & Co. in Leipzig auch noch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Ist es nun auch noch nicht angängig, aus diesen wenigen Beobachtungen schon irgend welche verallgemeinernde Schlüsse abzuleiten, so lassen die bis jetzt gewonnenen Resultate doch bereits erkennen: dass 1) das Fluorescenzvermögen — und ebenso auch die Reactionsfähigkeit gegen metallisches Natrium — des Cumarincomplexes durch den Eintritt von Seitenketten in den Benzolkern an Intensität gewinnt, bezw. erst zur vollen Geltung kommt; dass hingegen 2) zwischen der Anzahl der eintretenden Hydroxylgruppen, bezw. dem partiellen Ersatz dieser durch Methoxylreste und der Intensität der Fluorescenz kein Abhängigkeitsverhältniss zu bestehen scheint.

In der oben citirten Abhandlung führt Richard Meyer[1]) die Fluorescenz des Umbelliferons auf die Gegenwart des in demselben enthaltenen, heterocyclischen, »dem Pyronringe verwandten« Atomcomplexes zurück. Bei Betrachtung der obigen Constitutionsformeln ist man in der That versucht, das Auftreten der Fluorescenz in dieser Körpergruppe mit der Gegenwart des allen diesen Verbindungen gemeinschaftlichen Atomcomplexes:




in Verbindung zu bringen, d. h. diesen letzteren als die fluorophore Gruppe derselben zu betrachten.

Trotzdem scheint es mir aber, dass diesem Complexe keine bedingende Rolle zugeschrieben werden darf, sondern dass derselbe höchstens eine das Auftreten der Fluorescenz begünstigende Wirkung ausübt: dies darum, weil mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf, dass in den verschiedenen Lösungen nicht mehr die Lactone als solche vorhanden sind, sondern dass eine in neutralen — z. B. alkoholischen — Lösungen partielle, in alkalischen Lösungen hingegen vollständige Aufspaltung der Lactonbindung stattfindet und dass gerade diese die Fluorescenz bedingt. Für diese Anschauung spricht einestheils das Verhalten der Lösungen des Cumarins: erst nach einer gewissen Zeit Fluorescenz anzunehmen, trotzdem beim Eintragen von Natrium augenblicklich eine tiefe Gelbfärbung auftritt, und ferner die Erscheinung, dass auch die *o*-Cumarsäure — in welcher der fragliche Complex ja überhaupt ganz fehlt — durch eine, allerdings grüne Fluorescenz ausgezeichnet ist.

[1]) loc. cit. 513.

Eine weitere Stütze erhält diese Auffassung aber noch durch die Zusammensetzung der als Reactionsproducte entstehenden Natriumverbindungen, bezw. durch deren Natriumgehalt. Die nach dem mitgetheilten Verfahren gewonnenen Niederschläge wurden abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dieselben sind durchgehends sehr leicht löslich in Wasser zu mehr oder weniger gelb gefärbten, nicht oder aber verschiedenfarbig — meist blau — fluorescirenden Lösungen.

I. 0.2671 g der bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Natrium-Verbindung des 4-Oxy-5-Methoxy-Cumarols lieferten 0.1518 g $Na_2SO_4$ = 18.38 pCt. Na.

II. 0.0241 g desselben, aber bei einer anderen Darstellung gewonnenen Reactionsproductes lieferten 0.0251 g $Na_2SO_4$ = 33.73 pCt. Na.

I. $C_{10}H_8Na_2O_5$. Ber. Na 18.11. Gef. Na 18.38.

II. $C_{10}H_7Na_5O_5$. Ber. Na 35.71. Gef. Na 33.73.

In der ersten der beiden analysirten Verbindungen hätte sonach das in Folge einfacher Aufspaltung der Lactonbindung entstandene Dinatriumsalz der 2.4-Dioxy-5-Methoxy-zimmtsäure vorgelegen, während im zweiten Falle nicht nur Ersatz des Wasserstoffatoms der noch disponiblen Hydroxylgruppe, sondern selbst Reduction der $\begin{matrix}.\,CH\\ \vdots\\ .\,CH\end{matrix}$-Gruppe zu $\begin{matrix}.\,CHNa\\ \vdots\\ .\,CHNa\end{matrix}$ stattgefunden haben muss:

I. $C_6H_2(OCH_3)(OH)(ONa)$ — $CH$ $\vdots$ $CH$ — $COONa$ = $C_{10}H_8Na_2O_5$

II. $C_6H_2(OCH_3)(ONa)(ONa)$ — $CHNa$ $\vdots$ $CHNa$ — $COONa$ = $C_{10}H_7Na_5O_5$

Die Differenz in dem für die letztere Verbindung berechneten und gefundenen Natriumgehalte erfordert noch die Beibringung weiterer analytischer Belege. Jedoch hat dieselbe insofern nichts Befremdendes, als die vollständige Reduction der unmittelbaren Controlle nicht zugänglich ist.

Besondere Erwähnung verdient die Thatsache, dass die organischen Basen: Anilin, Pyridin, Chinolin nicht nur die Alkalien nicht zu ersetzen vermögen, sondern es hat sogar den Anschein, als ob dieselben die Fluorescenz überhaupt vollständig aufheben. So ist die Lösung der Chrysatropasäure in Anilin sogar farblos, während diejenige in Pyridin wohl noch intensiv gelb gefärbt erscheint, aber nicht mehr fluorescirt. Dagegen vermögen sich die genannten Basen mit verschiedenen Cumarolen zu schön krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen. So liefert die Chrysatropasäure die Verbindung:

$$C_{10}H_8O_4 . C_5H_5N.$$

$C_{10}H_8O_4 . C_5H_5N$. Ber. $C_5H_5N$ 29.15. Gef. $C_5H_5N$ 29.28.

Schliesslich sei noch besonders hervorgehoben, dass nicht allein die im Vorhergehenden erwähnten Cumarole durch die Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichnet sind, sondern dass dieselbe auch von verschiedenen der von mir vor einigen Jahren schon dargestellten und als Cumareïne bezeichneten Condensationsproducte des Cumarins mit den Phenolen[1]), über welche ich demnächst zu berichten gedenke, getheilt wird.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen fortzusetzen und möchte mir deshalb die ungestörte Weiterarbeit auf dem Gebiete dieser Körpergruppe erbitten.

Lausanne, Laboratorium der Universität, den 2. April 1898.

---

## 202. A. Heffter: Ueber Cacteenalkaloïde.

(III. Mittheilung.)

[Aus dem pharmakologischen Institut zu Leipzig.]

(Eingegangen am 4. Mai.)

### I. Pellotin.

Die früheren Mittheilungen[2]) über dieses Alkaloïd ergänzend, möchte ich den bereits beschriebenen Salzen noch ein neues anreihen, das Pellotinjodhydrat, $C_{13}H_{19}NO_3 . HJ$, das durch Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in eine ätherische Pellotinlösung gewonnen wird. Die Verbindung scheidet sich in kleinen, schwach gelblich gefärbten Prismen ab, die in Aether ganz unlöslich, in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich sind. Sie enthalten kein Krystallwasser.

$C_{13}H_{19}NO_3 . HJ$. Ber. J 34.79. Gef. J 34.77.

Die bereits mitgetheilte Beobachtung, dass das Pellotin beim Destilliren mit Zinkstaub oder Natronkalk Trimethylamin liefert, hatte es im hohen Grade wahrscheinlich gemacht, dass das Pellotinmolekül eine Methylimidgruppe enthält.

Vor einiger Zeit ist von Herzig und Meyer[3]) eine Methode beschrieben worden, die es ermöglicht, nicht nur die an den Stickstoff gebundenen Alkylgruppen quantitativ zu bestimmen, sondern auch in derselben Probe Stickstoffalkyle neben Methoxylgruppen nachweisen zu können. Dieses Verfahren habe ich sowohl beim Pellotin wie

---

[1]) Sur les Coumaréïnes et les Phtaléïnes des Oxycoumarines, Archives des Sciences phys. et nat., Genève, **33** (1895).

[2]) Diese Berichte **27**, 2975 und **29**, 216.

[3]) Monatshefte f. Chem. **15**, 612 und **16**, 599.

auch bei einigen anderen Cacteenalkaloïden sehr zweckmässig und leicht ausführbar befunden.

Beim Pellotin ergaben sich folgende Resultate:

$C_{10}H_{10}O(OCH_3)_2N(CH_3)$ . JH. Ber. $OCH_3$ 16.99, $CH_3$ 4.11.
Gef. » 16.55, » 3.72.

Hierdurch ist also die Anwesenheit einer Methylimidgruppe im Pellotinmolekül erwiesen.

## II. Die Alkaloïde aus Anhalonium Lewinii.

Diese Cactee, in der ich neben dem von Lewin entdeckten Anhalonin noch drei weitere Basen aufgefunden habe, wird bekanntlich von den Indianern Nordmexikos und der Südstaaten der Union als Berauschungsmittel unter verschiedenen Bezeichnungen (Mescal Buttons, Pejote, Hikoli u. a.) in frischem oder getrocknetem Zustande genossen. Ueber die Ausdehnung dieses Gebrauches und den damit verbundenen Cultus habe ich neuerdings an anderer Stelle[1]) ausführliche Mittheilungen gemacht. Ebenda ist auch über die weiteren Erfahrungen berichtet, die bei Verarbeitung grösserer Mengen von frischem und trocknem Material hinsichtlich der grosse Geduld und Sorgfalt erfordernden Trennung der einzelnen Alkaloïde gewonnen worden sind. Auf diese Angaben möchte ich hier verweisen, und mich nur darauf beschränken, Einiges zur näheren Charakterisirung der bereits beschriebenen Basen nachzutragen.

1. Mezcalin, $C_{11}H_{17}NO_3$. Wie bereits mitgetheilt, ist das Alkaloïd mit stark alkalischer Reaction in Wasser löslich. Die wässrige Lösung treibt aus Ammoniumsalzlösungen beim schwachen Erwärmen Ammoniak aus und fällt aus Kupfersulfat-, Bleiacetat- und Zinkchlorid-Lösungen die entsprechenden Hydroxyde. Am reinsten erhält man die Base dadurch, dass man eine alkalisch gemachte Mezcalinsalzlösung mit Chloroform ausschüttelt und den nach Abdestilliren desselben verbleibenden, gelatinösen Rückstand mit wasserfreiem Aether versetzt. Das Alkaloïd scheidet sich dann als weisses, aus sehr kleinen Nädelchen bestehendes Pulver ab. Beim Erhitzen im Röhrchen werden die Krystalle bei 105° weich und schmelzen unscharf zwischen 150° und 160°.

Ausser dem bereits beschriebenen Sulfat wurden noch folgende Salze dargestellt:

Mezcalinchlorhydrat, $C_{11}H_{17}NO_3$ . HCl,

durch Umsetzen des Sulfats in wässriger Lösung mit Baryumchlorid erhalten, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die in Wasser sehr leicht, etwas weniger in Alkohol löslich sind. Sie enthalten kein Krystallwasser.

[1]) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **40**, 385.

$C_{11}H_{17}NO_3$ . HCl. Ber. HCl 14.75.
Gef. » 14.88.

Mezcalinjodhydrat, $C_{11}H_{17}NO_3$ . HJ.

In entsprechender Weise mittels Baryumjodid aus dem Sulfat dargestellt, bildet es grosse, wasserhelle, aneinandergelagerte Platten, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind.

Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser.

$C_{11}H_{17}NO_3$ . HJ. Ber. HJ 37.36.
Gef. » 37.74.

Mezcalinchloroaurat, $C_{11}H_{17}NO_3$ . $HAuCl_4$, erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid; orangefarbige, dünne, bis zu 5 mm lange Prismen, die sich in Alkohol und heissem Wasser sehr leicht lösen.

$C_{11}H_{17}NO_3$ . $HAuCl_4$. Ber. Au 35.75.
Gef. » 35.65.

Dass die drei *O*-Atome des Mezcalins als Methoxylgruppen im Molekül enthalten sind, habe ich bereits mitgetheilt. Nach der Herzig-Meyer'schen Methode habe ich ferner die Anwesenheit eines an den Stickstoff gebundenen Methyls nachweisen können.

$C_7H_5(OCH_3)_3N(CH_3)$.JH. Ber. $OCH_3$ 27.43, $CH_3$ 4.42.
Gef. » 27.29, » 3.76.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Mezcalin leicht zu einem festen krystallinischen

Jodmethylat, $C_{11}H_{17}NO_3$ . $CH_3J$.

Die freie Base wird in Methylalkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Jodmethyl eine Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach Verjagen des Methylalkohols wird der krystallinische Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Verbindung bildet farblose, bei 174° schmelzende Prismen, die in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind. Sie enthalten kein Krystallwasser.

$C_{11}H_{17}NO_3$ . $CH_3J$. Ber. J 35.98. Gef. J 35.92.

Durch Behandeln des Jodmethylats mit frisch gefälltem Silberchlorid erhält man das sehr leicht lösliche Chlormethylat in feinen Nadeln. Es verbindet sich mit Platinchlorid zu dem

Chloroplatinat, $(C_{11}H_{17}NO_3 . CH_3)_2PtCl_6$.

Gelbe, in Wasser wenig lösliche Nädelchen.

$(C_{12}H_{20}NO_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.66. Gef. 22.47.

Beim Behandeln der wässrigen Lösung des Mezcalinsulfats mit Kaliumpermanganat wurde als Hauptproduct eine stickstoffhaltige Säure erhalten, die in weissen, langen, bei 169° schmelzenden Nadeln krystallisirte. In siedendem Wasser, Alkohol und Aether sind die Krystalle leicht löslich. Sie färben sich am Lichte gelb und sublimiren oberhalb des Schmelzpunktes. Die Säure bildet ein zerfliess-

liches Kaliumsalz, dessen wässrige Lösung mit Kupfersalz- und Silbersalz-Lösungen krystallinische Niederschläge bildet. Das Silbersalz enthält 32.05 pCt. Silber. Eine weitere Untersuchung dieser Säure musste aus Mangel an Material leider unterbleiben.

Das Mezcalin ist derjenige Bestandtheil von Anhalonium Lewinii, dem die Pflanze wesentlich ihre wunderbaren Eigenschaften verdankt. Bezüglich der eingehenden Schilderung der physiologischen Wirkung dieses Alkaloïds verweise ich auf die oben citirte Mittheilung. Hier sei nur kurz erwähnt, dass 0.2 Mezcalinsulfat innerlich genommen beim Menschen schöne und rasch wechselnde Farbenvisionen (Teppichmuster, Architecturbilder, Landschaften u. dgl.) erzeugen.

### 2. Anhalonidin, $C_{12}H_{15}NO_3$.

Das freie Alkaloïd ist in Wasser leicht löslich und kann daher aus Salzlösungen weder durch Ammoniak noch durch fixes Alkali abgeschieden werden. Man gewinnt es durch Ausschütteln mit Chloroform, von dem das Anhalonidin in reichlicher Menge aufgenommen wird. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Syrup, den man mit heissem Benzol behandelt. Hieraus scheidet sich beim Erkalten das Alkaloïd in kleinen Octaëdern ab, die bei 151° weich werden und bei 154° unter Braunfärbung schmelzen. Die Base löst sich in Petroläther garnicht, sehr wenig in wasserfreiem Aether, leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und heissem Benzol. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, fällt Kupfersulfat-, Silbernitrat- und Bleiacetat-Lösungen und treibt aus Ammonsalzen beim Erwärmen Ammoniak aus. Die Lösungen des Alkaloïds sowie seiner Salze haben die Eigenschaft, sich bei längerem Stehen, auch bei Lichtabschluss, röthlich zu färben.

Das Anhalonidin ist optisch inactiv. Meine frühere gegentheilige Angabe beruht auf einem Irrthum, der wohl durch nicht ganz reines Material verursacht worden ist.

Anhalonidinchlorhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3 . HCl$,

bildet zu Drusen vereinigte, harte, durchsichtige Prismen von 2—3 mm Länge, die sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösen und kein Krystallwasser enthalten.

$C_{12}H_{15}NO_3 . HCl$. Ber. HCl 14.17. Gef. HCl 14.29.

Durch Behandeln des Chlorhydrats mit Silbersulfat erhält man das

Anhalonidinsulfat, $(C_{12}H_{15}NO_3)_2H_2SO_4$,

in weissen, nicht glänzenden, zu Kugeln vereinigten, dünnen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol.

$(C_{12}H_{15}NO_3)_2H_2SO_4$. Ber. $H_2SO_4$ 18.15. Gef. $H_2SO_4$ 18.17.

Anhalonidinjodhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3 . HJ$,

wird dargestellt durch Umsetzen des Sulfats mit Baryumjodid in wässriger Lösung und bildet lange, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln.

$C_{12}H_{15}NO_3 . HJ$. Ber. HJ 36.68. Gef. HJ 36.51.

Die platinchlorwasserstoffsaure Verbindung ist schon früher beschrieben worden. Das Chloraurat, $C_{12}H_{15}NO_3 . HAuCl_4$, scheidet sich bei Zusatz von Goldchlorid zu einer wässrigen Anhalonidinsalzlösung sofort in flachen, hellgelben, zu Kugeln gruppirten Prismen aus, die bei 152° schmelzen. Die Verbindung ist äusserst leicht zersetzlich, und die wässrige Lösung färbt sich rasch dunkelroth. In Folge dessen ergiebt die Analyse zu hohe Zahlen: 37.3 pCt. Au, anstatt wie berechnet 35.08 pCt.

Das Anhalonidin enthält zwei Methoxylgruppen, wie bereits mitgetheilt worden ist, dagegen ist keine Methylimidgruppe vorhanden. Das dritte *O*-Atom ist nicht als Hydroxyl gebunden, wenigstens gelang es nicht, eine Benzoylverbindung darzustellen.

3. Zum Anhalonin ist Folgendes nachzutragen:

Anhaloninjodhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3 . HJ$,

bildet sich beim Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in eine ätherische Anhaloninlösung in gelblich gefärbten Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind.

$C_{12}H_{15}NO_3 . HJ$. Ber. HJ 36.68. Gef. HJ 36.89.

Anhaloninchloraurat, $C_{12}H_{15}NO_3 . HAuCl_4$,

fällt bei Zusatz von Goldchlorid zu einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats als schweres, hellgelbes Pulver aus, das aus mikroskopischen, zu Dendriten vereinigten Prismen besteht. Es ist schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leichter in heissem. Es ist eine wenig beständige Verbindung, die sich rasch dunkelbraun färbt. In Folge dessen ergiebt die Analyse einen etwas zu hohen Goldgehalt.

$C_{12}H_{15}NO_3 . HAuCl_4$. Ber. Au 35.08. Gef. Au 35.62.

Das Anhalonin ist eine secundäre Base; es bildet eine Nitrosoverbindung und liefert beim Behandeln mit Methyljodid keine Ammoniumbase, sondern ein methylirtes Anhalonin.

Nitrosoanhalonin, $C_{12}H_{14}NO_3 . NO$, entsteht beim Vermischen einer angesäuerten, wässrigen Anhaloninchlorhydratlösung mit Natriumnitritlösung in der Kälte oder beim Erwärmen einer Anhaloninchlorhydratlösung mit Natriumnitrit. In beiden Fällen scheidet es sich in gelblichen, öligen Tropfen aus, die aus Alkohol oder Aether krystallisiren. Am reinsten erhält man die Verbindung durch vorsichtigen Wasserzusatz zu einer kalten alkoholischen Lösung. Es bilden sich zuerst grosse, farblose Tropfen, die lange flüssig bleiben, aber beim

Berühren mit einem Krystall allmählich zu schön ausgebildeten, farblosen Prismen erstarren. Die Krystalle werden bei 51° weich und schmelzen völlig bei 59°.

$C_{12}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.34.

Lässt man auf 1 Molekül Anhalonin in methylalkoholischer Lösung 1 Mol. Methyljodid einwirken, so erhält man, neben kleinen Mengen Anhaloninjodhydrat, Methylanhaloninjodhydrat, $C_{13}H_{17}NO_3.HJ$, in weissen, feinen Nadeln, die in Alkohol und heissem Wasser sehr leicht löslich sind. Die heiss gesättigte, wässrige Lösung des Salzes erstarrt beim Abkühlen zu einer weisslichen, homogenen Masse von Butterconsistenz, die unter dem Mikroskop eine feine Netzwerkzeichnung ohne krystallinische Structur erkennen lässt. Bald zeigen sich dann einzelne, aus weissen Nadeln bestehende Kugeln, bis schliesslich das Ganze krystallinisch wird.

$C_{13}H_{17}NO_3.HJ$. Ber. HJ 35.26. Gef. HJ 35.49, 35.27.

Methylanhaloninchlorhydrat, $C_{13}H_{17}NO_3.HCl$, wird durch Behandeln des Jodhydrats mit frisch gefälltem Silberchlorid dargestellt und bildet farblose Prismen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

$C_{13}H_{17}NO_3.HCl$. Ber. HCl 13.44. Gef. HCl 13.51.

Die wässrigen Lösungen des Methylanhaloninchlorhydrats geben mit Sublimat, Goldchlorid und Platinchlorid krystallinische Fällungen. Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{17}NO_3)_2.H_2PtCl_6$, bildet feine, sternförmig gruppirte Prismen, die sich aus heissem Wasser gut umkrystallisiren lassen.

$(C_{13}H_{17}NO_3)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.07. Gef. Pt 21.96.

In der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes erzeugt Kali- oder Natron-Lauge eine aus feinen Tröpfchen bestehende Fällung, die in Aether löslich ist und daraus in dünnen Blättchen krystallisirt. Wird dieses Methylanhalonin wiederum in der Wärme mit Jodmethyl behandelt, so bildet sich nunmehr eine quaternäre Base.

Methylanhaloninjodmethylat, $C_{13}H_{17}NO_3.CH_3J$, krystallisirt aus Methylalkohol in hellgelben, dünnen Blättchen, aus Wasser in feinen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°. Die gleiche Verbindung erhält man auch, wenn man Anhalonin in der Wärme mit einem Ueberschuss von Methyljodid behandelt.

$C_{13}H_{17}NO_3.CH_3J$. Ber. J 33.69. Gef. J 33.39.

Das hier in der That das Jodid einer Ammoniumbase vorliegt, zeigt der pharmakologische Versuch. 1—3 mg bewirken beim Frosch die für die quaternären Basen charakteristische Lähmung der motorischen peripheren Nervenendigungen, während das Methylanhaloninjodhydrat diese Wirkung nicht besitzt.

Mittels frisch gefällten Silberchlorids lässt sich das Jodid in das Chlorid überführen, doch krystallisirt diese Verbindung sehr schlecht.

Deshalb wurde mit Platinchlorid das in Nädelchen krystallisirende Chloroplatinat dargestellt.

$(C_{14}H_{20}NO_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.42. Gef. Pt 21.46.

Von den drei Sauerstoffatomen des Anhalonins ist eines in einer Methoxylgruppe enthalten. Ueber die beiden anderen konnte bisher nichts ermittelt werden. Aus der Unlöslichkeit der Base in Alkalien lässt sich schliessen, dass Hydroxylgruppen nicht vorhanden sind. Die Prüfung auf eine Methylimidgruppe verlief, wie vorauszusehen war, resultatlos.

$C_{11}H_{12}NO_2(OCH_3)$. Ber. $OCH_3$ 14.02. Gef. $OCH_3$ 13.48.

4. Lophophorin. Diese Base, deren Zusammensetzung aus der Analyse des Chloroplatinats sich als $C_{13}H_{17}NO_3$ ergiebt, ist bisher nicht krystallinisch erhalten worden, sondern nur in Form von farblosen Tropfen.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{17}NO_3 . HCl$, ist in Wasser und heissem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in kugelförmigen Aggregaten von weissen, mikroskopischen Nädelchen ohne Krystallwasser. Die wässrige Lösung des Salzes ist auf das polarisirte Licht ohne Einwirkung.

$C_{13}H_{17}NO_3 . HCl$. Ber. HCl 13.44. Gef. HCl 13.35.

Bezüglich der Constitution des Lophophorins hat bisher nur ermittelt werden können, dass ein Sauerstoffatom in einem Methoxyl vorhanden ist. Da die freie Base sich in Kali- und Natron-Lauge nicht löst, so dürfte keines der beiden übrigen Sauerstoffatome in einer Hydroxylgruppe gebunden sein. Eine Methylimidgruppe konnte nach Herzig und Meyer nicht nachgewiesen werden.

$C_{12}H_{14}NO_2(OCH_3) . HCl$. Ber. $OCH_3$ 11.41. Gef. $OCH_3$ 11.24, 11.85.

Leider erlaubte es die geringe zur Verfügung stehende Menge dieses Alkaloids nicht, zu ermitteln, ob eine secundäre oder tertiäre Base vorlag. Noch viel weniger war es möglich, die Beziehungen, in denen es zum Anhalonin stehen mag, aufzuklären. Mit dem obenbeschriebenen Methylanhalonin ist es zwar isomer, aber wie die chemischen und pharmakologischen Eigenschaften zeigen, nicht identisch.

## 203. E. Schulze: Ueber einige Bestandtheile des Wollfettes.

(Eingegangen am 9. Mai.)

In ihrer V. Mittheilung[1]) über die Zusammensetzung des Wollfettes beschreiben L. Darmstädter und J. Lifschütz einen durch Ausfällen mit Methylalkohol und etwas Wasser aus weingeistiger Lösung gereinigten Wollfett-Alkohol, dessen Schmelzpunkt und Reactionen auf Isocholesterin hindeuten, während er von letzterem im Aussehen, in der Löslichkeit und in der Zusammensetzung (gef. im Mittel 81.59 pCt. Kohlenstoff und 11.79 pCt. Wasserstoff) abweicht. Trotz dieser Abweichungen halten sie es für möglich, dass ihnen Isocholesterin vorgelegen habe. Eine Meinungsäusserung in dieser Frage mir vorbehaltend, bis die von den genannten Autoren in Aussicht gestellte eingehende Untersuchung jenes Productes vorliegt[2]), weise ich hier zunächst darauf hin, dass für die von mir dem Isocholesterin gegebene Formel $C_{26}H_{44}O$[3]) ausser den in meiner ersten Mittheilung über diesen Körper sich findenden Zahlen auch das Ergebniss einer später von A. Urich ausgeführten Analyse (gef. 83.44 pCt. Kohlenstoff und 11.86 pCt. Wasserstoff)[4]) spricht. Ferner theile ich mit, dass eine Wiederholung der Analyse des Isocholesterinbenzoats, welche Hr. E. Winterstein auszuführen die Gefälligkeit hatte, die nachfolgenden, der von mir gegebenen Formel $C_{26}H_{43}.O.C_7H_5O$ entsprechenden Zahlen lieferte[5]):

Ber. C 83.18, H 10.08.
Gef. » 82.99, 82.66, » 10.58, 10.47.

Die über die Eigenschaften des Isocholesterins von mir gemachten Angaben beziehen sich auf Präparate, welche bei der Verseifung des durch Umkrystallisiren gereinigten Isocholesterinbenzoats erhalten wurden. Da dieses Benzoat wenig löslich in Weingeist, schwer löslich in Aether und in kochendem Aceton ist, so lässt es sich von allen in diesen Lösungsmitteln leicht löslichen Beimengungen rasch befreien. Schwieriger ist es, die letzten Reste des beigemengten Cholesterinbenzoats zu entfernen, worauf ich mehrfach aufmerksam

[1]) Diese Berichte **31**, 97.

[2]) Hr. L. Darmstädter hatte die Gefälligkeit, mir eine Probe dieses Productes zu übersenden.

[3]) Welche aber auch durch die Formel $C_{25}H_{42}O$ ersetzt werden kann. Dass die Analyse keine völlig sichere Entscheidung über die zu wählende Formel giebt, ist von mir (Journ. f. prakt. Chem. N. F. **9**, 325) ausgesprochen worden.

[4]) Ebendaselbst 325.

[5]) Analytische Belege: a) 0.1998 g Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0.6080 g $CO_2$ und 0.1902 g $H_2O$. b) 0.2004 g Substanz gaben 0.6074 g CO und 0.1889 g $H_2O$.

gemacht habe[1]). Die Isocholesterin-Präparate, welche ich bei Publication meiner ersten Mittheilung über diesen Körper in Händen hatte, sind in Folge davon ohne Zweifel nicht völlig frei von Cholesterin gewesen. Demgemäss sind auch die dort für den Schmelzpunkt des Isocholesterins und seines Benzoats gemachten Angaben nicht völlig correct. Bei später ausgeführten Schmelzpunktbestimmungen haben wir indessen beim Isocholesterin nur eine Differenz von ca. 1°, beim Benzoat dagegen eine solche von 4° gefunden (sehr oft umkrystallisirte Proben dieses Benzoats schmolzen bei 194—195°, während früher ein Schmelzpunkt von 190—191° gefunden wurde).

Darmstädter und Lifschütz vermochten in ihrer sehr eingehenden, mit grossen Materialmengen ausgeführten Untersuchung des Wollfettes aus letzterem eine weit grössere Anzahl von Bestandtheilen zu isoliren als ich[2]). Bei einem Vergleich der von ihnen und der von mir erhaltenen Resultate kommt aber auch in Betracht, dass die Zusammensetzung des Wollfettes eine wechselnde ist. Dafür spricht u. A. sein schwankender Cholesteringehalt. An der Zusammensetzung des von Darmstädter und Lifschütz untersuchten Wollfettes hatte das Cholesterin nur einen geringen Antheil[3]). Von mir untersuchtes Wollfett war dagegen reich an Cholesterin. Bei der in meinen Abhandlungen als Wollfett B bezeichneten Sorte bestand der in Weingeist schwer lösliche Theil, welcher ca. 80 pCt. vom Gewicht des Fettes ausmachte, allem Anschein nach zum überwiegenden Theil aus Estern des Cholesterins und des Isocholesterins; da nun diese beiden Alkohole, soweit sich dies feststellen liess, ungefähr in gleicher Menge sich vorfanden, und da auch der in Weingeist lösliche Theil des Fettes bei der Verseifung viel Cholesterin lieferte, so betrug der Cholesterin-Gehalt dieser Sorte gewiss nicht viel weniger als 15 pCt., kann aber bedeutend höher gewesen sein. Nicht viel niedriger war wohl der Cholesterin-Gehalt eines zweiten Wollfettes.

Differenzen in der Zusammensetzung zeigten auch die von meinen Mitarbeitern und mir untersuchten 4 Wollfette, die wir uns durch Extraction mit Aether aus Rohwolle selbst dargestellt hatten. Wollfett C enthielt neben Cholesterin so wenig Isocholesterin, dass die weingeistige Lösung der Wollfett-Alkohole direct eine Krystallisation von

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **25**, 159 und 458; Journ. f. Landwirthschaft **1879**, 125.

[2]) Von Wollfett-Alkoholen vermochte ich nur Cholesterin und Isocholesterin zu isoliren; die Versuche, über die Beschaffenheit der daneben noch vorhandenen, kohlenstoffärmeren Alkohole Aufschluss zu gewinnen, blieben resultatlos (vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. **9**, 321).

[3]) Der Cholesterin-Gehalt dieses Fettes kann nur wenige Procent betragen haben, wie aus den von Darmstädter und Lifschütz (diese Berichte **29**, 2894—2899 u. **31**, 97—98) gemachten Angaben hervorgeht.

Cholesterin lieferte[1]); erst die Mutterlauge gab etwas Isocholesterin. Bei drei Sorten lieferte der in Weingeist leicht lösliche Theil des Fettes bei der Verseifung viel Cholesterin, bei der vierten fast nichts. Das Mengenverhältniss des bei der Verseifung erhaltenen alkoholischen Theils zu den Säuren zeigte starke Schwankungen. Auch wurden Schwankungen in der Elementarzusammensetzung des Fettes constatirt. Solche Verschiedenheiten, welche vielleicht nicht nur das Mengenverhältniss, sondern auch die Qualität der Wollfettbestandtheile betreffen[2]), können um so weniger auffallen, als man in der Wollkunde verschiedene Arten nicht nur des Fettschweisses, sondern auch wohl des Wollfettes[3]) unterscheidet; auch weiss man, dass der Fettgehalt der Schafwolle ausserordentlich grossen Schwankungen[4]) unterliegt.

---

## 204. Richard Willstätter und Wilhelm Müller: Ueber Tropylamine.

[IX.[5]) Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe«.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor zwei Jahren ergab das Studium der Reduction[6]) von Tropinon das unerwartete Resultat, dass dieses Keton, das Oxydationsproduct des Tropins, bei der Wasserstoffzufuhr unter verschiedenartigen Bedingungen an Stelle von Tropin eine isomere Alkoholbase, $\psi$-Tropin, liefert, welche alsdann aus Tropin direct gewonnen wurde durch Erhitzen mit Natriumamylat. Dieses durch seinen beträchtlich höheren Siedepunkt und Schmelzpunkt, sowie durch die charakteristischen Merkmale seiner gut krystallisirenden Derivate vom Tropin

---

[1]) Vor Kurzem verseifte ich einen kleinen, noch in meinen Händen befindlichen Rest dieser Wollfett-Sorte, dessen Gewicht nur 19.5 g betrug. Die Lösung der dabei erhaltenen Wollfett-Alkohole (Rohproduct) in Aether-Weingeist lieferte binnen 24 Stunden eine Krystallisation von Cholesterin, deren Gewicht fast 1.5 g betrug.

[2]) Auch Darmstädter und Lifschütz (diese Berichte **29**, 622) halten es für möglich, dass Wollfett verschiedener Provenienz eine ungleiche Zusammensetzung habe.

[3]) Vergl. Rohde, das Wollhaar, S. 25.

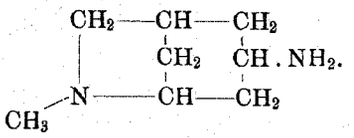
[4]) Ich selbst konnte Schwankungen von 7—34 pCt. constatiren.

[5]) Die ersten acht Mittheilungen: Diese Berichte **29**, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228; **30**, 731 und 2679.

[6]) Diese Berichte **29**, 936.

wohlunterschiedene Alkamin erwies sich als identisch mit der von C. Liebermann[1]) beschriebenen Spaltungsbase des Benzoyl-ψ-Tropeïns (Tropacocaïns), welches F. Giesel in javanischen Cocablättern aufgefunden hatte. Mithin waren das Solaneenalkaloïd Atropin und jenes Nebenalkaloïd des Cocaïns als Säureester von zwei nicht nur isomeren, sondern structuridentischen Alkoholbasen aufzufassen. Als plausible Erklärung dieser Isomerie, welche bei den entsprechenden entmethylirten Basen, Tropigenin, einem Oxydationsproduct von Tropin, und ψ-Tropigenin[2]), dem Reductionsproduct von Nortropinon und Oxydationsproduct von ψ-Tropin, sowie bei den *N*-Benzoylderivaten dieser Norverbindungen wiederkehrt, wurde die Annahme geometrischer Isomerie vorgeschlagen.

Um für die Deutung dieser Isomerieerscheinung eine umfassendere experimentelle Grundlage zu gewinnen, haben wir nun die Reduction von Tropinonoxim untersucht und dabei zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_8H_{14}N.NH_2$ aufgefunden, welche wir als Tropylamine bezeichnen und denen wir folgende Constitutionsformel[3]) zuschreiben:



Die Beziehungen zwischen diesen beiden Diaminen liessen sich auf die nämliche Weise feststellen, wie früher diejenigen zwischen den zugehörigen Alkoholaminen Tropin und ψ-Tropin; auch konnten wir die Erfahrungen berücksichtigen, welche C. Harries[4]) in seinen interessanten »stereochemischen Untersuchungen in der Piperidinreihe« in den letzten Jahren gesammelt hat. Den oben erwähnten Isomeriefällen ähnliche Erscheinungen beobachtete nämlich Harries, indem er zeigte, dass bei der Reduction von Vinyldiacetonamin ein Gemenge zweier Alkamine[5]) entsteht, ein stabiles vom Schmp. 137—138° und

[1]) Diese Berichte **24**, 2336 und 2587; **25**, 927.

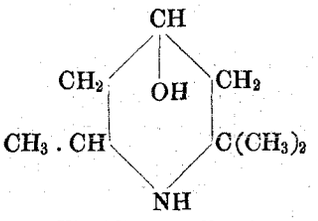
[2]) Diese Berichte **29**, 1636 und 2231.

[3]) Analog der kürzlich vorgeschlagenen Formel des Tropins, cfr. diese Berichte **30**, 2679.

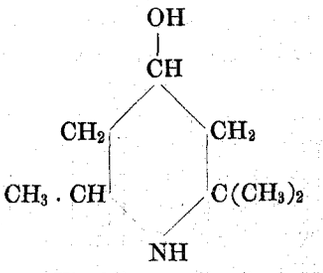
[4]) Diese Berichte **29**, 521 und Ann. d. Chem. **294**, 336.

[5]) Hr. Harries erwähnt in seiner Abhandlung, dass ich die Vermuthung ausgesprochen habe (diese Berichte **29**, pg. 942, Fussnote 2), es müsse die Isomerie von Tropin und ψ-Tropin beim Triacetonalkamin wiederkehren. Da ist meine kurze Bemerkung wohl missverstanden worden. Ich habe auf die von Heintz Pseudotriacetonamin genannte Base »von zweifelhafter Zusammensetzung und Molekulargrösse« hingewiesen, ohne eine Ansicht zu äussern bezüglich ihrer Constitution und ev. Analogie zu ψ-Tropin. Harries wendet ein, das Triacetonalkamin besitze bei symmetrischem Molekül nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Ich möchte der Annahme den Vorzug geben, dass es vielmehr kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalte. (Willstätter.)

ein labiles vom Schmp. 160—161°, und dass Vinyldiacetonaminoxim bei der Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Kälte ein *α-p*-Aminotrimethylpiperidin liefert, welches dem stabilen Alkamin entspricht, dagegen bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol ein mit dem labilen Alkamin correspondirendes *β-p*-Aminotrimethylpiperidin. Die sterische Verschiedenheit der beiden Vinyldiacetonalkamine (und analog diejenigen der Aminopiperidine) deutet Harries, nicht ohne anderen Erklärungen Raum zu geben, durch Configurationsformeln an:




Vinyldiacetonalkamin,
Schmp. 137—138° (stabil).




Vinyldiacetonalkamin,
Schmp. 160—161° (labil).

Diese Formeln sollen nach der Ansicht von Harries nicht etwa eine *cis-trans*-Isomerie im Sinne der v. Baeyer'schen Theorie zum Ausdruck bringen, sondern sie sollen besagen, dass die räumliche Anordnung der Hydroxyl-, bezw. Amin- gegenüber der Imin-Gruppe bei diesen Isomeren eine verschiedenartige ist, worauf das Verhalten der Aminopiperidine gegen Schwefelkohlenstoff hinweist.

Einfacher liegen die Möglichkeiten von Raumisomerie, wo sich eine Imidogruppe nicht an der Ringbildung betheiligt, bei den Amidoderivaten homocyclischer Systeme, einiger Campher- und Terpen-Reihen, nämlich bei den Menthyl-, Carvyl- und Fenchyl-Aminen, welche gemäss Zusammensetzung und Bildung zu den Aminopiperidinen und Tropylaminen in Beziehung stehen. Auch hier sind Isomerieerscheinungen beobachtet worden[1]), und Wallach[2]) hat die Vermuthung ausgesprochen, dass Cistransisomerie vorliege, z. B. bei dem durch Reduction von *l*-Menthonoxim entstehenden *l*-Menthylamin[3]) und dem *d*-Methylamin, das er aus Menthon durch Einwirkung von Ammoniumformiat gewann[4]).

---

[1]) Die ersten derartigen Beobachtungen rühren von H. Goldschmidt her (diese Berichte **26**, 2084); cfr. H. Goldschmidt und A. Fischer, diese Berichte **30**, 2069.

[2]) Nachr. d. kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1897, 304.

[3]) Ann. d. Chem. **276**, 296.

[4]) Bemühungen, die nämliche Reaction bei dem Tropinon anzuwenden, blieben bis jetzt ohne Erfolg.

Während somit die Isomerieen der Aminopiperidine und der Menthylamine von Harries und von Wallach nicht auf die nämliche Ursache zurückgeführt werden, steht dennoch sowohl zur Isomerie der Aminopiperidine wie auch zu derjenigen der Menthylamine in strenger Analogie die Isomerie von Tropin und $\psi$-Tropin, sowie die der Tropigenine und Tropylamine gemäss der im Folgenden darzulegenden Auffassung.

Tropinonoxim liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam in warmer, schwach essigsaurer, weingeistiger Lösung ein unzersetzt destillirbares, durch zahlreiche wohlkrystallisirte Salze und Derivate charakterisirtes Tropylamin, dagegen bei der Reduction mit Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung ein jenem zwar sehr ähnliches, aber insbesondere durch seine Verbindung mit Schwefelkohlenstoff und Phenylsenföl scharf von ihm zu unterscheidendes Isomeres[1]). Das auf letzterem Weg gewonnene Tropylamin ist das stabile (alkalistabile) Isomere, da es auch beim andauernden Kochen mit Natriumamylat keine Veränderung erleidet. Hingegen lässt sich die bei der Reduction in saurer Lösung entstehende isomere Base durch mehrstündiges Erhitzen mit Natriumamylatlösung nach der behufs Ueberführung von Tropin in $\psi$-Tropin ausgearbeiteten Methode zum überwiegenden Theil umwandeln in ihr Isomeres. Sie ist also das labile Tropylamin (im Folgenden einfach als Tropylamin bezeichnet) und entspricht der Alkoholbase Tropin; das gegen Natriumamylat stabile Isomere, welches $\psi$-Tropylamin genannt werden soll, correspondirt demnach mit dem $\psi$-Tropin.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die beiden Diamine verläuft nicht glatt und ergab nicht die erwarteten einfachen Resultate; wir lassen deshalb diese Reaction bei der Erörterung der Beziehungen zwischen Tropylaminen und Tropanolen unberücksichtigt und werden bei einer späteren Gelegenheit darüber berichten.

Es haben sich somit, sowohl was Bildung wie Verhalten betrifft, bemerkenswerthe Unterschiede ergeben zwischen den Tropylaminen und den von Harries gründlich untersuchten Reductionsproducten des Vinyldiacetonaminoxims.

Die Methode zur Reduction dieses Piperidonoxims (mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Kälte), welche in guter Ausbeute das $\alpha$-$p$-Aminotrimethylpiperidin liefert, lässt sich durchaus nicht mit gleichem Erfolg beim Tropinonoxim anwenden, indem letzteres unter gleichen Umständen den Stickstoff der Oximidogruppe unter Rückbildung von Tropinon verliert. Und wenn wir auch bei der Reduction

[1]) In ähnlicher Weise gewinnen C. Harries und T. Haga (diese Berichte 31, 550), wie wir erst nach Vollendung dieser Mittheilung erfahren, zwei Reductionsproducte des Acetylacetondioxims.

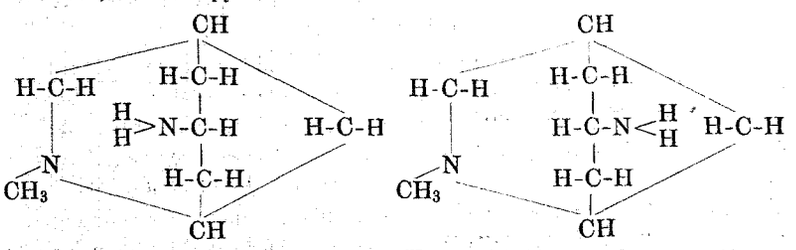
mit Natrium und Amylalkohol nicht weniger glatte Resultate als Harries bei der Gewinnung seiner $\beta$-Base erhielten, so sind es doch nicht die einander entsprechenden Amine, welche auf solche Weise entstehen: das $\beta$-Aminotrimethylpiperidin lässt sich mit salpetriger Säure überführen in das labile $\beta$-Vinyldiacetonalkamin; unser Reductionsproduct gehört der stabilen $\psi$-Reihe an; umgekehrt liefert das Vinyldiacetonaminoxim bei der Reduction in saurer Lösung ein stabiles, Tropinonoxim das labile Diamin. Während Tropylamin auf demselben Wege, wie Tropin, in sein Isomeres umgewandelt wird, bleiben beide Aminopiperidine beim Kochen mit Natriumamylat unverändert. Die Beziehungen der Diamine von Harries zu den Alkinen ergaben sich nur aus der übrigens auch hier nicht glatt verlaufenden Zersetzung mit salpetriger Säure. Endlich beruhen die im experimentellen Theil angeführten Unterschiede, welche die Aminopiperidine und Tropylamine im Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff aufweisen, darauf, dass die ersteren primär-secundäre, die letzteren primär-tertiäre Basen sind.

Während wir uns mit der Ergänzung der experimentellen Grundlagen für die Erklärung der Isomerie von Tropin und $\psi$-Tropin beschäftigten, hat A. Béhal[1]), fussend auf der Merling'schen Formel, unsere (übrigens nicht citirten) Versuche mit Betrachtungen der Beziehung von Tropin zu $\psi$-Tropin commentirt, deren Speculationen nichts Neues boten, ausser der willkürlichen Annahme, dass die drei Ebenen, welche die Schwerpunkte des Stickstoffs und der Kohlenstoffatome von Tropin enthalten, sich unter $120^0$ schneiden.

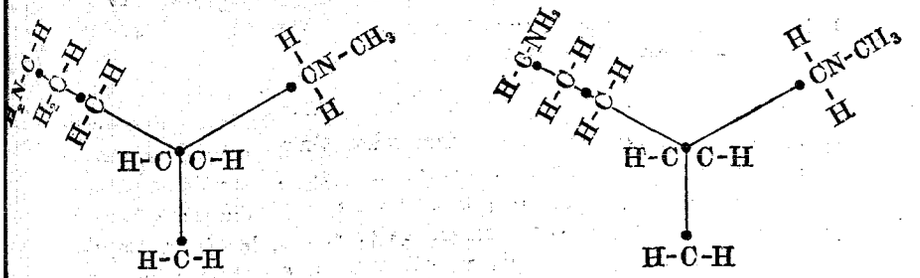
Tropan und Tropinon enthalten sowohl nach Merling's, wie nach der kürzlich vorgeschlagenen Constitutionsformel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und sind folglich nach der van t'Hoff-schen Lehre in mehreren isomeren Formen möglich. Aber es sind Tropan, Tropidin und das mit seinen zahlreichen Abkömmlingen am eingehendsten betrachtete Tropinon nur in je einer Modification bekannt geworden. Wenn nun dieses sowie das entmethylirte Keton je zwei Alkohole, Tropinonoxim zwei Amidoverbindungen liefert, so ist es klar, dass das neu entstehende, dritte, asymmetrische Kohlenstoffatom Ursache und Ort der beobachteten Isomerie ist. Es scheint uns nun als erwiesen, dass in diesen durch die ganze Gruppe verfolgten Fällen geometrische Isomerie und zwar Cistransisomerie vorliegt. Die an das dritte asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Substituenten H und OH bezw. H und $NH_2$ nehmen eine verschiedene Stellung ein in Bezug auf die beiden Theilgruppen: $CH_2$ und

[1]) Bull. soc. chim. 3. sér. tome XVII, 435 (1897).

$CH_2 . N(CH_3)$ des Pyrrolidinkerns, wie aus folgenden Configurationsformeln [1]) der Tropylamine ersichtlich ist:



Eine klarere Darstellung des Unterschiedes in der räumlichen Anordnung dieser Isomeren gewinnen wir mit Hilfe der Kekulé'schen Atommodelle durch verticale Projection der Moleküle auf die Ebene des Papiers: während hierbei die zwei Methingruppen der Tropinbasen in einem Punkt zusammenfallen (Centrum der Figur), werden die zwischen denselben befindlichen drei Ringsegmente: $CH_2$, $CH_2 . CHR . CH_2$, $CH_2 . N(CH_3)$ als gerade Strecken dargestellt, welche von jenem Punkt in beliebig gezeichneten Winkeln ausgehen.



So sieht man, dass sich bei dem einen Tropylamin die Amidogruppe (ebenso wie das Hydroxyl eines Tropins) zwischen nur von Kohlenstoffatomen gebildeten Complexen befindet, bei dem andern zwischen einem solchen und dem $N(CH_3)$-haltigen Segmente.

Wenn wir somit die Tropylamine und Tropanole abweichend von der bei den Aminopiperidinen entwickelten Anschauung von Harries als cis-trans-isomer betrachten im Sinne der v. Baeyer-schen Theorie und analog den Menthylaminen Wallach's, so schliesst unsere Auffassung doch die Besonderheit der auf das Verhalten seiner Diamine gegen Schwefelkohlenstoff gegründeten Annahme von Harries ein, derzufolge die Amidogruppe vom cyclischen Stickstoff entweder abgewandt oder ihm zugekehrt ist, wodurch Gelegenheit zur Ringbildung zwischen den Stickstoffatomen entsteht.

[1]) Diese Symbole entsprechen genau den Configurationsformeln für Tropin und $\psi$-Tropin, welche früher unter Zugrundelegung der Merling'schen Anschauung aufgestellt wurden (cfr. R. Willstätter, Habilitationsschrift, München 1896, pag. 53).

## Experimenteller Theil.

### Reduction von Tropinonoxim mit Natrium in amylalkoholischer Lösung.

Tropinonoxim liefert nach diesem Verfahren ψ-Tropylamin in völliger Reinheit und annähernd theoretischer Ausbeute. In die kochende Lösung von 20 g des Oxims in 240 ccm Amylalkohol werden 36 g Natrium allmählich in kleinen Stücken eingetragen; durch portionenweisen Zusatz der nämlichen Menge Amylalkohol wird die Auflösung des Metalls unterstützt und bis zu deren Beendigung die Flüssigkeit in lebhaftem Sieden erhalten. Alsdann fügt man zu der erkaltenden Lösung etwa ½ L Wasser und säuert die Flüssigkeit unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure an; die amylalkoholische Schicht wird abgehoben und mehrmals mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Lösungen haben wir zur Vertreibung des Amylalkohols auf dem Wasserbad eingedampft, dann mit Aetznatron übersättigt und die Base mit Wasserdampf abdestillirt. Beim Eindunsten des mit Salzsäure aufgenommenen Destillats hinterblieb das gebildete ψ-Tropylamin in Form seines farblosen, krystallinischen, hygroskopischen Chlorhydrats.

### ψ-Tropylamin, $NC_8H_{14}.NH_2$.

Die freie Base wurde aus dem rohen Chlorhydrat mit concentrirter Natronlauge in Freiheit gesetzt und durch mehrmaliges Ausschütteln mit reichlichen Mengen Aether isolirt; wir dampften die mit geschmolzenem Aetzkali scharf getrocknete ätherische Lösung ein und destillirten das Diamin zu wiederholten Malen über Baryumoxyd im luftverdünnten Raum. Hierbei geht die Base vom ersten bis zum letzten Tropfen constant und unzersetzt siedend über als farbloses, wasserklares Oel und zwar unter 17.5 mm Druck bei 98—100°, unter 26 mm bei 107° (Quecksilber im Dampf).

$C_8H_{16}N_2$. Ber. C 68.57, H 11.43, N 20.00.
Gef. » 68.72, » 11.69, » 19.84.

ψ-Tropylamin lässt sich auch unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destilliren; es siedet bei 213° (corr., beob. Sdp. 208° bei 718 mm; Therm. bis 110° im Dampf) und zeigt auch bei stundenlangem Aufbewahren in einer Kältemischung keine Neigung zur Krystallisation. Es besitzt einen nicht aufdringlichen, piperidinartigen Geruch, bildet mit Chlorwasserstoff Nebel und zieht an der Luft mit grosser Begierde Kohlensäure an unter Bildung eines krystallinischen Carbamats; es mischt sich mit Aether, Alkohol und unter Wärmeentbindung mit Wasser; gegen Kaliumpermanganat ist es in verdünnter schwefelsaurer Lösung beständig im Sinne der v. Baeyer'schen Reaction. Die überhitzten Dämpfe der Base färben den mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn intensiv roth.

$\psi$-Tropylamin ist eine starke zweisäurige Base. Es fällt aus den Lösungen von Metallsalzen, z. B. Kupfersulfat oder Eisenchlorid, die Oxydhydrate aus; aus Silbernitratlösung scheidet es Oxyd ab, das im Ueberschuss der Base sich löst, ohne dass beim Kochen Reduction eintritt. Mit Bleinitrat entsteht ein flockiger, aus heissem Wasser krystallisirender Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure eine gelbliche Fällung.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Jodjodkalium eine braune ölige Ausscheidung, die sich in einen krystallinischen Niederschlag umwandelt, mit Quecksilberchlorid einen in heissem Wasser und noch leichter in Salzsäure löslichen Niederschlag, welcher daraus in würfelähnlichen Krystallen sich abscheidet.

Die wässrige Lösung des Diamins nimmt Harnsäure leicht und in reichlicher Menge auf.

Bei mehrstündigem Kochen mit einer concentrirten Natriumamylatlösung bleibt $\psi$-Tropylamin unverändert; die wiedergewonnene Base wurde zur sicheren Identificirung in ihr Pikrat und in die mit Schwefelkohlenstoff sowie mit Phenylsenföl entstehenden charakteristischen Derivate übergeführt.

### Salze von $\psi$-Tropylamin.

Das Chlorhydrat ist ebenso wie das bromwasserstoffsaure und jodwasserstoffsaure Salz in Wasser spielend leicht, in Alkohol in der Wärme recht schwer, aber doch beträchtlich löslich, in der Kälte fast unlöslich; bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich sublimiren. Zum Zweck der Analyse aus Sprit umkrystallisirt, bildet es farblose, sehr hygroskopische Nadeln.

$C_8H_{16}N_2.2HCl$. Ber. Cl 33.33, N 13.14.
Gef. » 32.97, » 13.07, 13.03.

Das Carbamat, $C_8H_{16}N_2 + CO_2$, entsteht allmählich beim Aufbewahren der Base unter Luftzutritt und sofort beim Einleiten von Kohlensäure in ihre ätherische Lösung. Es ist eine luftbeständige krystallinische Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam in durchsichtigen langen Nadeln sublimirt und die beim Erhitzen bei etwa 100° dissociirt. Chlorcalciumlösung fällt es erst beim Kochen.

$C_9H_{16}N_2O_2$. Ber. C 58.69, H 8.70.
Gef. » 58.64, » 9.12.

Das Pikrat scheidet sich selbst aus sehr stark verdünnten Lösungen des Diamins auf Zusatz von Pikrinsäure als gelber krystallinischer Niederschlag ab. Er ist in siedendem Alkohol und in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leicht löslich und bildet bei rascher Abscheidung dendritisch verzweigte, unter dem Mikroskop lycopodium-ähnliche Aggregate, bei langsamer Krystallisation glänzende Spiesse. Schmelzpunkt und Zersetzung unscharf bei 236—238°.

$C_8H_{16}N_2(C_6H_3N_3O_7)_2$. Ber. N 18.73. Gef. N 19.00.

Das goldchlorwasserstoffsaure $\psi$-Tropylamin stellt einen kanariengelben, flockigen Niederschlag dar, der sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem ziemlich schwer löst und aus lezterem in verschiedenartigen Krystallisationen sich ausscheidet, mitunter in flimmernden Blättchen oder in haarfeinen Nadeln, oder auch in derben prismatischen Formen. Den Analysen zu Folge lagen wohl Gemenge mehrerer Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt vor; es wurde aber auch eine Krystallisation erhalten, welche im lufttrocknen Zustande den für das Salz $C_8H_{16}N_2 + 2AuCl_4H$ berechneten Goldgehalt zeigte. Schmp. 223—224° (unter Zers.).

$C_8H_{18}N_2Cl_8Au_2$. Ber. Au 48.05. Gef. Au 48.06.

Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Es krystallisirt in orangegelben, stark glänzenden, krystallwasserhaltigen, rhomboëderähnlichen Blättchen. Bei 105° entwässert, ist das Salz sehr hygroskopisch; es schmilzt bei 257° unter Zersetzung.

$C_8H_{16}N_2.PtCl_6H_2.2H_2O$. Ber. $H_2O$ 6.14. Gef. 5.94, 5.82.
$C_8H_{18}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 35.45, Gef. Pt 35.44, 35.29.

$\psi$-Tropylamindithiocarbamat, $S:C<\overset{NH}{S}>(C_8H_{15}N)$.

Da die Base Schwefelkohlenstoff unter heftiger Reaction addirt, stellt man das Thiocarbamat durch Vermischen der Componenten in ätherischer oder alkoholischer Lösung dar. Es bildet ein farbloses, krystallinisches Aggregat, das zur völligen Reinigung wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Man gewinnt den Körper in wohlausgebildeten durchsichtigen Prismen, welche oft charakteristische schwalbenschwanzförmige Zwillingsbildungen zeigen, bei rascher Ausscheidung in lebhaft glänzenden, trapezförmigen Blättchen. Das Thiocarbaminat löst sich in ca. 50 Theilen siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und den gebräuchlichen organischen Solventien. Die wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen flockigen weissen Niederschlag, der sich beim Aufkochen nicht verändert (Unterschied von den Thiocarbaminaten der Aminopiperidine nach Harries[1]). Es schmilzt, vorher zusammensinternd, bei 204—205° unter Zersetzung.

$C_9H_{16}N_2S_2$. Ber. C 50.00, H 7.41, N 12.96, S 29.63.
Gef. » 49.83, » 7.78, » 12.70, » 29.63.

$\psi$-Tropylphenylthioharnstoff, $S:C<\overset{NH.C_6H_5}{NH.C_8H_{14}N}$.

Dieses charakteristische Derivat entsteht unter Erwärmung beim Zusammenbringen methylalkoholischer Lösungen von Phenylsenföl und der Base und wird leicht in analysenreinem Zustande erhalten durch

[1]) Ann. d. Chem. **294**, 359, 361 u. 370.

Umkrystallisiren aus Essigester, worin es sich in der Wärme leicht, schwer in der Kälte löst; in Wasser und in Aether löst sich die Verbindung sehr schwer, in Alkohol und in Aceton äusserst leicht, ebenfalls leicht in Mineralsäuren. Der Thioharnstoff krystallisirt in schönen seideglänzenden Prismen und Nadeln, welche scharf bei 172° schmelzen.

$C_{15}H_{21}N_3S$. Ber. C 65.45, H 8.00, S 11.63.
Gef. » 65.40, » 8.00, » 11.56.

### Reduction des Tropinonoxims mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung.

Mit Hülfe dieser Methode haben wir eine dem ψ-Tropylamin sehr ähnliche Base von gleicher Zusammensetzung gewonnen, die sich aber namentlich bei dem Vergleich des Platindoppelsalzes, sowie der mit Schwefelkohlenstoff und mit Phenylsenföl entstehenden Additionsproducte als verschieden von jener ψ-Base erwies. Die letzteren für die Charakterisirung und die Identificirung[1]) unserer Diamine vorzugsweise geeigneten Verbindungen haben auch leicht erkennen lassen, dass in dem mittels des nun zu beschreibenden Verfahrens gewonnenen Reductionsproduct ein annähernd reines und einheitliches Tropylamin vorlag.

Die Lösung von 5 g Tropinonoxim in 20 ccm Alkohol haben wir mit Eisessig angesäuert, auf ca. 60° erwärmt und mit 200 g 3-proc. Natriumamalgam in kleinen Portionen allmählich in etwa 10 Stunden versetzt; durch wechselweisen Zusatz von Eisessig und von Alkohol (noch 100 ccm) wurde dafür Sorge getragen, dass die Flüssigkeit andauernd schwach sauer reagirte und dass die Einwirkung des Amalgams nicht zu träge verlief. Dieselbe musste im siedenden Wasserbade unter Hinzufügung von 20 ccm Wasser zu Ende geführt werden. Hierauf verdünnt man mit Wasser, beseitigt das Quecksilber und destillirt nach dem Verjagen des Alkohols das Tropylamin aus der mit grossem Ueberschuss von Aetznatron versetzten Lösung mit Hülfe von Wasserdampf ab.

### Tropylamin, $C_8H_{16}N_2$.

Das neue Diamin wurde nach genau der nämlichen Methode wie die ψ-Base isolirt (Ausbeute ca. 43 pCt. der berechneten Menge) und gereinigt. Es liess uns, abgesehen von einer geringen Siedepunktsdifferenz, in seinen physikalischen Eigenschaften und seinen Fällungsreactionen keinen Unterschied von seinem Isomeren wahrnehmen. Das Tropylamin destillirt bei ca. 12 *mm* Druck zwischen 91—92°;

[1]) Bei öfters wiederholter Darstellung der beiden Isomeren wurden stets Proben in diese Derivate übergeführt.

es siedet unter 760 mm bei 211° (corr.) und erstarrt nicht bei andauernder Abkühlung auf —20°.

$C_8H_{16}N_2$. Ber. C 68.57, H 11.43, N 20.00.
Gef. » 68.84, » 11.59, » 20.10.

### Salze von Tropylamin.

Das Tropylamin bildet sehr leicht lösliche Haloïdsalze, auch ein leicht lösliches Urat.

Das Pikrat ist in heissem Wasser ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich, es krystallisirt in länglichen, zumeist vierseitigen und rhombenähnlichen, mitunter zu charakteristischen Vierlingen vereinigten Blättchen, die bei 235° schmelzen und sich zersetzen.

$C_{20}H_{22}N_8O_{14}$. Ber. N 18.73. Gef. N 19.05.

Das platinchlorwasserstoffsaure Tropylamin unterscheidet sich vom Salz der ψ-Base durch seine bedeutend geringere Löslichkeit und sein Auftreten in krystallwasserfreiem Zustande, während es hinsichtlich seiner Krystallform mit dem Platindoppelsalz von Tropylamin Aehnlichkeit zeigt. In wohlkrystallisirtem Zustand erhält man das Salz durch Vereinigung heisser verdünnter Lösungen von Tropylamin und Platinchlorid: es bilden sich derbe, rothe, prismatische Krystalle, welche sich in Wasser bei Siedehitze schwer lösen und beim Erkalten in rhomboëderähnlichen Tafeln vom Schmp. 257° (Zers.) auskrystallisiren.

$C_8H_{18}N_2 . PtCl_6$. Ber. Pt 35.45. Gef. Pt 35.49, 35.43.

### Tropylamindithiocarbamat, $CS_2 . N_2H_{16}C_8$.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und zwar erheblich leichter (in 20 Theilen siedendem Wasser), als das entsprechende ψ-Tropylaminderivat; von den üblichen organischen Lösungsmitteln wird sie sehr schwer aufgenommen. Das Thiocarbamat scheidet sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in Form von beeren-, pilz- und hantel-förmigen Aggregaten ab, welche bei starker Vergrösserung aus Krystallblättchen und Stäbchen zusammengesetzt erscheinen; es schmilzt bei 194—195° unter Zersetzung.

$C_9H_{16}N_2S_2$. Ber. C 50.00, H 7.41, S 29.63.
Gef. » 50.06, » 7.39, » 29.71.

### Tropylphenylthioharnstoff, $CS(NH . C_6H_5)(NH . C_8H_{14}N)$.

Das aus der Lösung der Base in Essigester oder Wasser mit Phenylsenföl ausgeschiedene Additionsproduct haben wir durch Umkrystallisiren aus Essigester völlig rein gewonnen; es ist darin leichter löslich, als die ψ-Tropylaminverbindung, nämlich in der Wärme recht leicht, in der Kälte ziemlich leicht löslich, auch in Aceton sehr leicht, in Aether schwer löslich, in Wasser fast unlöslich.

Der einheitliche und reine Thioharnstoff krystallisirt in mehreren verschiedenartigen Formen: in sechsseitigen Täfelchen und kurzen Prismen, welche lebhafte Interferenzerscheinungen zeigen, sowie in längeren Spiessen und Nadeln. Diese Krystallformen zeigten genau den nämlichen Schmp. 142—143° und wurden bei mehrmaligem Umkrystallisiren stets neben einander erhalten. Bei rascher Krystallisation unter dem Mikroskop beobachtet man an den Ecken abgerundete vierseitige Blättchen.

$C_{15}H_{21}N_3S$. Ber. C 65.45, H 8.00, S 11.63.
Gef. » 65.61, » 8.22, » 11.58.

Umlagerung von Tropylamin in ψ-Tropylamin.

Bei mehrstündigem Kochen mit einer concentrirten Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol erfährt das Tropylamin Umlagerung in die isomere Base; und zwar fanden wir bei wiederholten Versuchen, dass in dem Reactionsproduct mehr, als die Hälfte ψ-Tropylamin, daneben aber immer noch eine geringe Menge des unveränderten Diamins enthalten war. Die Trennung der beiden Diamine liess sich am besten durch fractionirte Krystallisation des Phenylsenföladditionsproductes bewerkstelligen, ausserdem, wenngleich weniger scharf, mit Hülfe der Dithiocarbamate.

Man löst 6 g Natrium in 60 g Amylalkohol und trägt die Mischung von je 3 g Tropylamin und Amylalkohol in die Flüssigkeit ein, die man alsdann 2¼ Stunden lang am Rückflusskühler kocht; die Isolirung des Reactionsproductes erfolgt am einfachsten auf die nämliche Art, wie die oben angeführte Gewinnung des ψ-Tropylamins. Die beinahe quantitativ wiedergewonnene Base zeigte keine bemerkbaren Unterschiede vom Ausgangsmaterial, war auch gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung beständig, ergab aber bei der Betrachtung ihrer Derivate die Kriterien eines Gemenges. Das Pikrat zeigte die Formen der zwei beschriebenen Tropylaminpikrate, nämlich baumartig verzweigte Aggregate und vierseitige Blättchen. Den phenylirten Thioharnstoff haben wir durch wiederholtes Digeriren mit einer zur Lösung nicht hinreichen Menge Essigester und durch mehrmaliges Umkrystallisiren des in Lösung gegangenen und des zurückbleibenden Antheils zerlegen können in die schwerer lösliche, bei 171—172° schmelzende, ihrer Quantität nach überwiegende Fraction des ψ-Tropyl-phenylthioharnstoffes, der in langen, seideglänzenden Prismen krystallisirte, und in die bei etwa 144—146° unscharf schmelzende, nicht ganz reine Fraction des Tropylaminderivates, welches in kurzprismatischen Formen und in den charakteristischen Täfelchen auftrat.

Das Dithiocarbamat des Umlagerungsproductes haben wir bewiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser in vier Fractionen zerlegt,

welche nur geringe Schmelzpunktsdifferenzen zeigten; indessen konnten wir mit Hülfe des Mikroskopes hauptsächlich bei der am leichtesten löslichen Portion neben den vierseitigen gerundeten Blättchen der ψ-Tropylaminverbindung die beerenförmigen Aggregate des Tropylaminderivats beobachten, während sich die schwerer löslichen Fractionen hauptsächlich aus den eigenthümlichen trapezähnlichen Täfelchen des ψ-Tropylamindithiocarbamats zusammensetzten.

---

## 205. Heinr. Klinger und Wilh. Kolvenbach: Die Bildung von Acetohydrochinon aus Acetaldehyd und Benzochinon im Sonnenlicht.

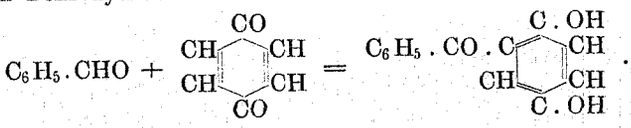
[Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität Königsberg.]

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Ueber die durch Sonnenlicht bewirkte Vereinigung von Aldehyden und Chinonen ist bereits früher berichtet worden[1]). Aus Phenanthrenchinon und Aldehyden bilden sich bei der Belichtung Ester des Phenanthrenhydrochinons, z. B.:

$$C_6H_5.CHO + \begin{matrix} CO.C_6H_4 \\ CO.C_6H_4 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5CO.O.C.C_6H_4 \\ H.O.C.C_6H_4 \end{matrix},$$

während bei Anwendung von Benzochinon Kernsynthesen stattfinden, also aus Benzaldehyd und Benzochinon nicht Hydrochinonbenzoat sondern Benzohydrochinon entsteht:



Für diesen Verlauf der Reaction haben wir im vorigen Sommer ein neues Beispiel kennen gelernt, welches ganz besonders beweisend ist, da es zu einem bereits bekannten, auf andere Weise dargestellten Körper führt.

Fein gepulvertes Benzochinon (5 g) wurde mit frisch destillirtem Acetaldehyd (30 ccm), im Rohre eingeschlossen, lange Zeit hindurch der directen Sonnenstrahlung ausgesetzt. Das Chinon löst sich schnell: die hellgelbe Lösung färbt sich bald dunkel; nach einigen sonnigen Tagen setzen sich Krusten von Benzochinhydron ab, die schliesslich die Innenwand der Röhre ganz umkleiden und durch Schütteln nur schwer zu entfernen sind. Um dies zu erleichtern, ist es angebracht, ein Stück dicken Glasstabes in die Röhre mit einzuschliessen.

[1]) Ann. d. Chem. 249, 237; Diese Berichte 24, 1340.

Nach dreimonatlicher Belichtung wurde der Röhreninhalt in eine Schale gegossen, das an den Wänden haftende Chinhydron mit warmem Alkohol heraus gelöst und das Ganze gemeinsam auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der braungrüne, cantharidenglänzende, etwas klebrige Rückstand wurde, zerrieben, zuerst mit Aether, dann mit wässriger, schwefliger Säure behandelt, um die klebrigen Stoffe Chinon und Chinhydron zu entfernen. Hierbei blieb schliesslich ein braungelbes, sandiges Pulver zurück, woraus man am schnellsten durch Sublimation

Acetohydrochinon, $CH_3CO.C_6H_3(OH)_2$,

in leidlich guter Ausbeute gewann.

Acetohydrochinon sublimirt in langen, grüngelben Nadeln, die bei 202° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Durch Umkrystallisiren ist es gleich rein, wie durch Sublimation, nur schwierig zu erhalten, sein Schmelzfluss ist dann bräunlich gefärbt. In Alkohol löst es sich sehr leicht, in Benzol und in Aether nur sehr wenig. Wenn man es in Benzol mit Hülfe von Alkohol auflöst und dann dieser Lösung durch Wasser den Alkohol entzieht, scheidet es sich in kleinen Prismen und Tafeln ab. In kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, in heissem leichter, doch scheidet es sich daraus beim Erkalten nur langsam wieder ab. Von Natronlauge wird es mit kräftig gelber Farbe aufgenommen, ebenso von Ammoniak- und Soda-Lösung; durch Säuren wird es aus diesen Lösungen wieder gefällt.

0.1580 g Substanz: 0.3652 g $CO_2$, 0.0778 g $H_2O$

$C_8H_8O_3$[1]). Ber. C 63.13, H 5.30.

Gef. » 63.04, » 5.51.

Das nämliche Acetohydrochinon haben Nencki und Schmid durch Erhitzen von Hydrochinon und Eisessig mit Chlorzink erhalten[2]). Die Angabe, dass es sich in Aether und in Benzol leicht löst, beruht auf einem Versehen; das von uns nach ihrer Vorschrift dargestellte Präparat glich in allen Stücken dem durch Belichtung erhaltenen. Mit Eisenchlorid färbt sich seine wässrige Lösung indigblau; lässt man seine ätherische Lösung nach Zusatz von etwas Benzochinon auf Filtrirpapier verdunsten, so erscheint plötzlich ein tiefrother Fleck, der von einem sich leicht wieder spaltenden Chinhydron herrührt, wie man sehr gut unter dem Mikroskope beobachten kann. Aehnliches ist auch beim Valerohydrochinon und beim Benzohydrochinon beschrieben worden[3]).

Da Nencki und Schmid das Acetohydrochinon nur sehr kurz behandelt haben, fügen wir hier noch bei, was für seinen Bau beweisend ist.

---

[1]) O = 16; H = 1.008. [2]) Journ. prakt. Chem **23** (1881) 547.

[3]) Diese Berichte **24**, 1340.

Acetohydrochinondibenzoat, $CH_3.CO.C_6H_3(O.CO.C_6H_5)_2$, mit Hülfe von Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol-Benzol in farblosen, gut ausgebildeten Prismen, die bei 113° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol; wird von verdünnter heisser Natronlauge unschwer verseift.

0.1430 g Sbst.: 0.3836 g Kohlensäure, 0.0568 g Wasser.

$C_{22}H_{16}O_5$. Ber. C 73.31, H 4.48.
Gef. » 73.18, » 4.44.

Das diesem Ester entsprechende Phenylhydrazon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in strohgelben, glänzenden Nädelchen, die bei 148° schmelzen.

Acetohydrochinonmonacetat, $CH_3.CO.C_6H_3.(OH).(O.CO.CH_3)$, bildet sich beim Kochen einer Lösung von Acetohydrochinon in Essigsäureanhydrid. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt es in breiten, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 91° schmelzen. Es löst sich in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in heissem Wasser schwer. Durch verdünnte kalte Natronlauge wird es unter Verseifung mit gelber Farbe gelöst.

0.2452 g Sbst.: 0.5550 g Kohlensäure, 0.1144 g Wasser.

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.83, H 5.19.
Gef. » 61.73, » 5.22.

Das diesem Acetat entsprechende Phenylhydrazon,

$$CH_3.C(:N.NH.C_6H_5)C_6H_3(OH)(O.OC.CH_3),$$

in essigsaurer Lösung dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol in beinahe farblosen Nadeln, die bei 147° schmelzen.

0.1076 g Sbst.: 0.2666 g Kohlensäure, 0.0602 g Wasser.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 67.56, H 5.67.
Gef. » 67.57, » 6.26.

Das Acetohydrochinondiacetat, $CH_3.CO.C_6H_3(O.CO.CH_3)_2$, entsteht, wenn man Acetohydrochinon mit Hilfe von Essigsäureanhydrid in Acetylchlorid auflöst und diese Lösung einige Zeit kocht. Es krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in schönen klaren Nadeln vom Schmp. 68°. Durch Natronlauge wird es leicht verseift.

Noch wollen wir bemerken, dass wir aus dem Acetohydrochinon selbst ein Phenylhydrazon nicht gewinnen konnten, was ja den Erfahrungen bei anderen Oxyketonen entspricht.

## 206. Aug. Basse und Heinr. Klinger: Zur Kenntniss der Butyroïne und des Isovaleroïns.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Körper, die durch Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf organische Säurechloride entstehen, wurden für die verdoppelten Säureradicale, für $\alpha$-Diketone gehalten, bis der Eine von uns in Gemeinschaft mit Standke und mit Schmitz in ihnen Ester von Acetylenglykolen erkannte[1]). So war für das sogenannte Isobenzil, das sich beim Behandeln von ätherischem Benzoylchlorid mit Natriumamalgam bildet, durch mehrere Umsetzungen und auch durch Molekulargewichtsbestimmung die Formel eines Diphenylacetylenglykoldibenzoats,

$$\begin{matrix} C_6H_5.C.O.OC.C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5.C.O.OC.C_6H_5 \end{matrix},$$

festgestellt worden. Nicht ganz so sicher war dies für das Freundsche Dibutyryl und das von Brühl zuerst dargestellte Diisovaleryl geschehen, insofern die aus ihnen durch Verseifung entstehenden indifferenten Körper noch bestimmter als aliphatische Benzoïne, als »$\alpha$-Ketole«[2]), gekennzeichnet werden mussten. Um diese Lücke auszufüllen, sind folgende Versuche angestellt worden; ihre Veröffentlichung hat sich aus äusseren Gründen verzögert[3]).

### Darstellung des sogenannten Dibutyryls (Di-*n*-propylacetylenglykol-di-*n*-butyrat),

$$\begin{matrix} C_3H_7.C.O.CO.C_3H_7 \\ \vdots \\ C_3H_7.C.O.CO.C_3H_7 \end{matrix}$$

Wir arbeiteten im Wesentlichen nach Münnichmeyer's Vorschrift[4]), die auch Klinger und Schmitz[5]) benutzt haben: Einwirkung von drahtförmigem Natrium auf ätherisches *n*-Butyrylchlorid. Wir beobachteten dabei, dass bei Anwendung möglichst trockner und salzsäurefreier Körper die Einwirkung nur ganz ausserordentlich langsam vor sich geht; sie trat aber sofort ein, wenn wir eine geringe Menge nicht getrockneten Aethers hinzufügten, was auch der neueren Erklärung dieser Reaction entspricht; wir kommen hierauf am Schluss unserer Mittheilung nochmals zurück.

---

[1]) Diese Berichte **24**, 1264, 1271.

[2]) Diese Berichte **22**, 2214; **23**, 2421, 2427.

[3]) Vergl. Aug. Basse, Ueber die aus aliphatischen Säurechloriden durch Einwirkung von Natrium entstehenden Producte. Inaug.-Dissertation, Rostock 1893.

[4]) Diese Berichte **19**, 153, 1843.

[5]) Diese Berichte **24**, 1271.

Die Reinigung des sogenannten Dibutyryls geschah in der früher angegebenen Weise; es ging bei 13 mm Druck zwischen 119° und 130° als fast farbloses, wenig riechendes Oel über. Klinger und Schmitz hatten bei 22 mm[1]) Druck die Siedetemperatur zu 155—165° gefunden.

I. 0.1730 g Sbst.: 0.4308 g Kohlensäure, 0.1595 g Wasser.
II. 0.1475 g » 0.3637 g » 0.1345 g »

$C_{16}H_{28}O_4$. Ber. C 67.55, H 9.93.
Gef. I. » 67.91, » 10.32.
II. » 67.20, » 10.19.

Klinger und Schmitz haben durch Verseifen dieser Substanz mit alkoholischem Kali, neben Buttersäure, eine Verbindung erhalten, die sie als

Butyroïn, $C_3H_7.CO.CH(OH).C_3H_7$,

betrachten. Es hat sich als ertragvoller herausgestellt, die Verseifung statt mit alkoholischem mit wässrigem Alkali auszuführen. Wir erhitzten 10 Th. des sogenannten Dibutyryls mit 12 Th. Kalihydrat (1:2 Mol.) und 50 Th. Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler im Paraffinbade zum Kochen. Wir erhielten derart an Butyroïn und Buttersäure beinahe die Ausbeuten, die durch die Gleichung

$$\begin{matrix} C_3H_7.C.O.OC.C_3H_7 \\ C_3H_7.C.O.OC.C_3H_7 \end{matrix} + 2KHO = \begin{matrix} C_3H_7.CO \\ C_3H_7.CH.OH \end{matrix} + 2C_3H_7.CO_2K$$

verlangt werden; z. B. aus 28 g sogenannten Dibutyryls 13 g Buttersäure vom Sdp. 163—164° und fast ebenso viel Butyroïn. Die Butttersäure wurde in ihr Kalksalz übergeführt und dieses analysirt; Kalk- und Wasser-Gehalt entsprachen genau der Formel $(C_3H_7.COO)_2Ca + 2H_2O$.

Das Butyroïn geht bei 13 mm Druck zwischen 80° und 110° als ganz schwach gelblich gefärbtes Oel über. Auch bei vermindertem Druck ist die Destillation von einer geringen Zersetzung begleitet.

I. 0.1687 g Sbst.: 0.4154 g Kohlensäure, 0.1695 g Wasser.
II. 0.1535 g » 0.3760 g » 0.1530 g »

$C_8H_{16}O_2$. Ber. C 66.61, H 11.19.
Gef. I. » 67.15, » 11.27.
II. » 66.80, » 11.15.

Das Butyroïn reducirt wie das Benzoïn warme Fehling'sche Lösung; es wird, gleichfalls dem Benzoïn entsprechend, wie schon Klinger und Schmitz gezeigt haben, durch andauerndes Erhitzen mit der 5-fachen Menge 20-proc. Kalilauge unter Durchsaugen kohlensäurefreier Luft fast vollständig gelöst und zum Theil in Dipropylglykolsäure übergeführt. Wir erhielten diese Säure in rein weissen, fettglänzenden Nadeln vom Schmp. 78°. Rafalsky[2]) giebt für die

[1]) Nicht 12 mm, wie a. a. O. angegeben ist.
[2]) Vergl. Beilstein, Organ. Chemie 3. Aufl., I, 578.

aus Oxalester, Propyljodid und Zink erhaltene Säure den Schmp. 80—81° an; an der Identität beider Säuren ist wohl kaum zu zweifeln. Doch wollen wir bemerken, dass es uns nicht gelungen ist, nach Rafalsky's Vorschrift eine krystallisirte Säure zu erhalten.

Die Di-*n*-propylglykolsäure, $(C_3H_7)_2C(OH)COOH$,

die wir aus dem Butyroïn nur in schlechter Ausbeute erhielten, ist in heissem Wasser leicht löslich; beim Schmelzen und mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich leicht; ihre Silber- und Baryum-Salze sind leicht löslich, das Letztere scheidet sich beim Einengen seiner Lösung in krystallinischen Krusten ab.

Da wir von der reinen Säure nur wenig zur Verfügung hatten, haben wir uns mit der Analyse begnügt; sie wurde dazu bei 100° getrocknet.

I. 0.1630 g Sbst.: (im Schiffchen verbrannt) 0.2360 g Kohlensäure, 0.0994 g Wasser.
II. 0.1289 g Sbst.: 0.0665 g Baryumsulfat.

$C_{16}H_{30}O_6Ba$. Ber. C 39.50, H 6.64, Br 30.15.
Gef. » 39.49, » 6.82, » 30.36.

Verhalten von Butyroïn gegen Phenylhydrazin.

5 g Butyroïn wurden mit 5 g salzsaurem Phenylhydrazin (1:2 Mol.), 7.5 g Natriumacetat und 50 g 50-procentigen Alkohols 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein Oel ab, das bald krystallinisch erstarrte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden lange, biegsame Nädelchen vom Schmp. 138° erhalten; ihrer Zusammensetzung nach sind sie das dem Dibutyryl, $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$, entsprechende Osazon, $C_3H_7.C(:N.NH.C_6H_5)C(:N.NH.C_6H_5).C_3H_7$, dessen Bildung von vornherein zu vermuthen war.

I. 0.1803 g Sbst.: 0.4898 g Kohlensäure, 0.1328 g Wasser.
II. 0.1147 g » 0.3125 g » 0.0923 g »
III. 0.4180 g » 61.6 ccm Stickstoff (18°, 759 mm).
IV. 0.2190 g » 33.2 ccm » » »

$C_{20}H_{26}N_4$. Ber. C 74.45, H 8.13, N 17.42.
I. und III. Gef. » 74.09, » 8.24, » 16.92.
II. » IV. » 74.30, » 9.00, » 17.40.

Wenn das bisher Mitgetheilte im Wesentlichen nur eine Bestätigung und Erweiterung der Angaben von Klinger und Schmitz bildet, so haben wir im Folgenden versucht, neue Beweise für die Benzoïnnatur des Butyroïns beizubringen. Wir fussen dabei auf Versuchen von Anschütz und Geldermann und Schwickerath [1]), wonach sich

[1]) Ann. d. Chem. **284**, 8.

Benzoïn mit Thioharnstoff unter Austritt von Wasser zu $\alpha\beta$-Diphenyl-glyoxalin-$\mu$-sulfhydrat vereinigt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . OH \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} + CSN_2H_4 = \begin{matrix} C_6H_5 . C . NH \\ C_6H_5 . C - N \end{matrix} > C . SH + 2\,H_2O,$$

mit Harnstoff dagegen zu Diphenylacetylenmonoureïd:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . OH \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} + CON_2H_4 = \begin{matrix} C_6H_5 . C . NH \\ C_6H_5 . C . NH \end{matrix} > CO + 2\,H_2O.$$

Die von uns mit Butyroïn angestellten Versuche führten in der That zu den entsprechenden Verbindungen.

$\alpha\beta$-Di-*n*-propylglyoxalin-$\mu$-sulfhydrat,

$$\begin{matrix} C_3H_7 . C . NH \\ C_3H_7 . C - N \end{matrix} > C . SH.$$

5 g Butyroïn wurden mit 2.64 g Thioharnstoff (1 Mol.) und 5 ccm absolutem Alkohol 4—5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt. An Stelle von Thioharnstoff kann auch Rhodanammonium verwendet werden. Nach dem Erkalten befand sich in der Röhre ein Krystallbrei; Druck war nicht vorhanden. Die Krystalle wurden zuerst mit Aether gewaschen und dann entweder sofort aus Alkohol umkrystallisirt oder vorher in Kalilauge gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Mineralsäure wieder abgeschieden. Aus verdünntem Alkohol erhält man lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln, die sich bei 230° dunkel färben, aber bei 290° noch nicht geschmolzen sind. Wie schon erwähnt, besitzt der Körper Eigenschaften einer Säure; sein Kaliumsalz wird indessen schon durch heisses Wasser wieder zerlegt.

I. 0.2108 g Sbst.: 0.4575 g Kohlensäure, 0.1716 g Wasser.
II. 0.2230 g » 0.4820 g » 0.1812 g »
III. 0.3036 g » 0.3911 g Baryumsulfat (Carius).
IV. 0.3684 g » 45.6 ccm Stickstoff (764 mm, 7°).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_9H_{16}N_2S$. | Ber. | C 58.61, | H 8.75, | S 17.39, | N 15.24. |
| I. und III. | Gef. | » 59.19, | » 9.11, | » 17.96, | » — |
| II. » IV. | | » 58.94, | » 9.09, | » — | » 15.02. |

Di-*n*-propylacetylenmonoureïd, $\begin{matrix} C_3H_7 . C . NH \\ C_3H_7 . C . NH \end{matrix} > CO.$

Wenn 5 g Butyroïn und 2 g Harnstoff mit 4 ccm absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden auf 150° erhitzt worden waren, so befand sich in der Röhre eine dicke, gelbbraune Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse erstarrte. Druck im Rohr nicht vorhanden. Das auf porösem Porzellan getrocknete Rohproduct wog 1.2 g. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden feine, seideglänzende Nädelchen erhalten, die bei

216° unter Zersetzung schmolzen. Leider verloren wir beim Umkrystallisiren so viel Substanz, dass wir auf eine Stickstoffbestimmung verzichten mussten.

0.2082 g Sbst.: 0.4887 g Kohlensäure, 0.1842 g Wasser.

$C_9H_{16}N_2O$. Ber. C 64.21, H 9.59.

Gef. » 64.02, » 9.90.

Einwirkung von Natrium auf Isobutyrylchlorid.

Isobutyroïn, $(CH_3)_2CH.CO.CH(OH).CH(CH_3)_2$.

Der Vollständigkeit halber haben wir auch das Verhalten von Isobutyrylchlorid gegen Natrium unter den geschilderten Bedingungen untersucht. Die Einwirkung verlief so wie beim Butyrylchlorid; auch die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes war die nämliche. Wir haben das Di-isopropylacetylenglykoldiisobutyrat (45 g) sogleich mit wässrigem Kali verseift und derart, neben Isobuttersäure (18 g, Sdp. 152—154°), ein stark campherartig riechendes, fast farbloses Oel erhalten, das bei 152—154° überging. Zur weiteren Reinigung wurde es unter vermindertem Druck rectificirt; es ging bei 14 mm zwischen 75 und 77° über.

0.3262 g Sbst.: 0.7951 g Kohlensäure und 0.3238 g Wasser.

$C_8H_{16}O_2$. Ber. C 66.61, H 11.19.

Gef. » 66.47, » 11.11.

Ebenso wie die Analyse sprechen die Condensationen mit Thioharnstoff und Harnstoff dafür, dass hier Isobutyroïn,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CO.CH(OH).CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},$$

vorliegt.

$\alpha\beta$-Di-isopropyl-glyoxalin-$\mu$-sulfhydrat,

$$\begin{matrix}C_3H_7.C.NH\\ \vdots\\ C_3H_7.C\!-\!\!-\!N\end{matrix}\!\!>\!C.SH.$$

2.5 g Isobutyroïn, 1.32 g Thioharnstoff und 2 ccm absol. Alkohol wurden im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Auswaschen mit Aether, hinterblieben 1.7 g Rohproduct. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde die darin schwer lösliche Verbindung in weissen, harten Nädelchen erhalten, die bei 290° noch nicht schmolzen. Sie löst sich in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren wieder abgeschieden.

0.2443 g Sbst. lieferten nach Carius 0.3122 g $BaSO_4$ = 17.55 pCt. Ba.

Ber. für $C_9H_{16}N_2S$: 17.39 » »

Di-isopropylacetylenmonoureïd, $\begin{matrix}C_3H_7.C.NH\\ \vdots\\ C_3H_7.C.NH\end{matrix}\!\!>\!CO.$

In gleicher Weise wie die normale Verbindung erhalten. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, harten Nädelchen, die bei 295° noch nicht schmelzen.

I. 0.2256 g Sbst.: 0.5315 g Kohlensäure und 0.1998 g Wasser.
II. 0.3206 g Sbst.: 46.6 ccm Stickstoff (758 mm, 21°).

$C_9H_{16}N_2O$. Ber. C 64.20, H 9.59, N 16.69.
Gef. » 64.25, » 9.91, » 16.42.

Di-isobutyl-acetylenglykol-di-isovaleriat,

$$\begin{matrix} C_4H_9 . C . O . CO . C_4H_9 \\ \vdots \\ C_4H_9 . C . O . CO . C_4H_9 \end{matrix}$$

Die Darstellung dieser Verbindung, des »Divaleryls« von Brühl, verläuft wie die des sogenannten »Dibutyryls«. In Uebereinstimmung mit Klinger und Schmitz erhielten wir es als eine bei 13 mm Druck zwischen 145—155° übergehende, fast farblose Flüssigkeit, die sich überdies auch bei diesem Druck während der Destillation verändert.

I. 0.1202 g Sbst. (Sdp. 138—165°, 13 mm Druck): 0.3130 g Kohlensäure und 0.1173 g Wasser.
II. 0.2184 g Sbst. (Sdp. 145—155°, 13 mm Druck): 0.5656 g Kohlensäure und 0.2184 g Wasser.

$C_{20}H_{36}O_4$. Ber. C 70.53, H 10.66.
Gef. I. » 71.01, » 10.92.
» II. » 70.63, » 11.19.

Durch Verseifung dieser offenbar noch nicht ganz einheitlichen Substanz mit Alkali oder verdünnter Schwefelsäure wurde, neben Isovaleriansäure (Sdp. 172—174°; als Silbersalz analysirt),

Isovaleroïn, $C_4H_9.CH(OH).CO.C_4H_9$,

als fast farbloses Oel erhalten. Einen scharfen Siedepunkt haben wir auch bei ihm nicht gefunden; die beiden Hauptttheile, die unter 13 mm Druck zwischen 80 und 95° und zwischen 95 und 105° übergingen, waren gleich zusammengesetzt.

I. 0.1676 g Sbst. (Sdp. 80— 95°): 0.4274 g Kohlensäure, 0.1751 g Wasser.
II. 0.2334 g » ( » 80— 95°): 0.5942 g » 0.2424 g »
III. 0.1392 g » ( » 95—105°): 0.3561 g » 0.1481 g »

$C_{10}H_{20}O_2$. Ber. C 69.70, H 11.71.
Gef. I. » 69.55, » 11.69.
» II. » 69.43, » 11.62.
» III. » 69.77, » 11.91.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben wir mit nicht destillirtem Isovaleroïn ausgeführt.

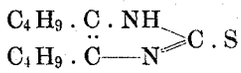
Di-isovalerylosazon, $\begin{matrix} C_4H_9 . C : N . NH.C_6H_5 \\ C_4H_9 . C : N . NH.C_6H_5 \end{matrix}$.

Aehnlich wie die Butyrylverbindung dargestellt; krystallisirt aus Alkohol in feinen, leichten Nadeln, die etwas gelblich gefärbt sind und am Lichte nachdunkeln. Sie schmelzen bei 163°.

I. 0.1346 g Sbst.: 0.3726 g Kohlensäure, 0.1110 g Wasser.
II. 0.1897 g » 0.5259 g » 0.1538 g »
III. 0.1408 g » 20.2 ccm Stickstoff (18°, 756 mm).

$C_{22}H_{30}N_4$. Ber. C 73.34, H 8.63, N 16.03.
Gef. I. u. III. » 75.49, » 9.23, » 16.44.
» II. » 75.60, » 9.07.

$\alpha\beta$-Di-isobutyl-glyoxalin-$\mu$-sulfhydrat,

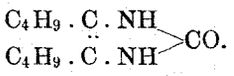


Gleichfalls wie die entsprechende Propylverbindung dargestellt. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, blendend weissen, harten Nadeln, die bei 230° sich bräunen, bei 290° noch nicht geschmolzen sind. In Alkalilauge löslich.

I. 0.1728 g Sbst.: 0.3984 g Kohlensäure, 0.1561 g Wasser.
II. 0.1159 g » 0.2647 g » 0.1036 g »
III. 0.3006 g » 0.3474 g Baryumsulfat.
IV. 0.2944 g » 0.3288 g »
V. 0.3354 g » 39.2 ccm Stickstoff (17°, 759 mm).

$C_{11}H_{20}N_2S$. Ber. C 62.18, H 9.49, S 15.10, N 13.23.
Gef. I., III., V. » 62.88, » 10.11, » 15.87, » 13.48.
» II., IV. » 62.29, » 9.96, » 15.34.

Di-isobutylacetylenmonoureïd,

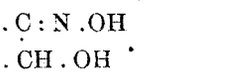


Isovaleroïn wurde mit Harnstoff und Alkohol in den bei der Propylverbindung angegebenen Verhältnissen einige Stunden auf 150° erhitzt. Hierdurch entstand eine dicke, bräunliche Flüssigkeit, aus der sich beim Eingiessen in Wasser ein Oel abschied, welches bald krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und aus verdünntem Alkohol wurden feine, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 182—183° erhalten. Die Verbindung, die in guter Ausbeute entsteht, ist in Wasser schwer löslich. Die Krystalle verloren beim Liegen ihren Glanz, doch änderte sich ihr Gewicht bei 100° nicht.

I. 0.2635 g Sbst.: 0.6515 g Kohlenstoff, 0.2465 g Wasser.
II. 0.1892 g » 24.4 ccm Stickstoff (22°, 758 mm).

$C_{11}H_{20}N_2O$. Ber. C 67.26, H 10.27, N 14.31.
Gef. » 67.43, » 10.46, » 14.50.

Isovaleroïnoxim,



5 g Isovaleroïn wurden mit einer wässrigen Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.25 g Natriumcarbonat und soviel Alkohol versetzt, dass eine klare Lösung entstand, aus der nach Verlauf von 8 Tagen der Alkohol auf dem Wasserbad abdestillirt

wurde. Hierbei schied sich ein Oel ab, das nach einiger Zeit theilweise krystallinisch erstarrte. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Oxim in glänzenden Blättchen vom Schmp. 128°; es löste sich sowohl in Natronlauge wie in Salzsäure.

I. 0.1822 g Sbst.: 0.4284 g Kohlensäure, 0.1883 g Wasser.
II. 0.1966 g » 13.3 ccm Stickstoff (24°, 758 mm).

$C_{10}H_{21}NO_2$. Ber. C 64.10, H 11.31, N 7.5.
Gef. » 64.12, » 11.56, » 7.51.

Di-isobutylglykolsäure, $\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\!>\!C(OH).COOH$.

Schliesslich haben wir das Isovaleroïn durch Erhitzen mit wässrigem Alkali unter Durchleiten von Luft in Di-isobutylglykolsäure übergeführt. Schon Klinger und Schmitz haben diese Säure dargestellt, jedoch nicht analysirt. Die Oxydation und Umlagerung erfolgt wie bei dem Butyroïn, nur erhält man hier die Säure nach dem Ansäuern der alkalischen Lösungen entweder sofort oder doch nach kurzer Zeit in krystallisirtem Zustande. Die Mutterlaugen geben an Aether noch geringe Mengen davon ab. Die rohe Säure riecht stark nach Valeriansäure, die sich nebenher bildet; sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, biegsamen, fettglänzenden Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 119.5—120° schmelzen. Auch diese Säure sublimirt leicht; ihr Baryum- und Silber-Salz sind in Wasser leicht löslich. Leider waren die Ausbeuten, wie die an Dipropylglykolsäure, wenig befriedigend.

I. 0.1614 g Sbst.: 0.3736 g Kohlensäure, 0.1545 g Wasser.
II. 0.1117 g » 0.2587 g » 0.1062 g »
III. 0.0882 g » 0.2059 g » 0.0867 g »

$C_{10}H_{20}O_3$. Ber. C 63.77, H 10.71.
Gef. I. » 63.13, » 10.71.
» II. » 63.16, » 10.64.
» III. » 63.67, » 11.0.

---

An vier Beispielen haben wir nun nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Natrium auf ätherische Säurechloride Verbindungen der Form

$$\begin{matrix}R.C.\ddot{O}.OC.R\\R.C.\ddot{O}.OC.R\end{matrix}$$

entstehen, deren Verseifung nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}R.\ddot{C}.O.OC.R\\R.\ddot{C}.O.CO.R\end{matrix} + H_2O = 2RCOOH + \begin{matrix}R.\dot{C}:O\\R.CH.OH\end{matrix}$$

zu benzoïnartigen Körpern, α-Ketolen, führt, offenbar unter vorübergehender Bildung von ungesättigten Glykolen der Formel

$$\begin{matrix}R.\ddot{C}.OH\\R.\ddot{C}.OH.\end{matrix}$$

Nach unseren Erfahrungen wirkt das Natrium nicht unmittelbar auf die Säurechloride ein, sondern vielmehr der nascente Wasserstoff, der sich aus ihm und dem nur schwierig auszuschliessenden Wasser bildet. Eine geringe Menge von Wasser kann hierbei eine grosse Wirkung ausüben, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

$$4R.COCl + 2H_2 = R.\underset{\cdot\cdot}{C}.O.CO.R + 4HCl;$$

$$R.C.O.CO.R$$

$$4HCl + 4Na = 4NaCl + 2H_2 \text{ u. s. w.}$$

Die Annahme, dass sich durch Reduction des Chlorids zuerst Aldehyd und aus diesem und unzersetztem Chlorid die Verbindung $R.CClH.O.OC.R$ bilde und davon dann 2 Mol. unter Salzsäureabspaltung zu den Acetylenglykolestern zusammentreten, erscheint nach dem, was Claisen[1]) über die Verbindung $C_6H_5.CHBr.O.OC.C_6H_5$ berichtet, wenig wahrscheinlich.

Königsberg i. Pr., April 1898.

---

## 207. Franz Sachs: Ueber die Bromirung alkylirter Phtalimide und einige Derivate des Methylphtalimids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Ueber die Einwirkung von Halogen auf alkylirte Phtalimide liegt bisher nur eine kurze Notiz vor. A. Michael hatte nach einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte **10**, 1645) durch Erhitzen von Aethylphtalimid mit überschüssigem Brom im Rohr auf 190° einen bei 186—189° schmelzenden Körper erhalten, von dem er angiebt, dass er drei Atome Brom enthalte; gleichzeitig solle ein Dibromid entstehen, das sich von dem Tribromid schwer trennen lasse. Weitere Angaben werden nicht gemacht, und auch später ist Niemand mehr auf diesen Gegenstand zurückgekommen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel unternahm ich eine weitere Bearbeitung dieses Themas und fand zuächst, dass man den von A. Michael beschriebenen Körper auch ohne Anwendung von Druck erhalten kann und zwar in besserer Ausbeute, wenn man dafür sorgt, dass der bei der Reaction entstehende und leicht Harzbildung veranlassende Bromwasserstoff möglichst schnell entfernt wird, was sich nach der unten beschriebenen Methode erreichen lässt. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung stieg nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Chloroform auf 190—191°, und gab erst dieses

[1]) Diese Berichte **14**, 2474.

Product stimmende Analysenzahlen. Lässt man nicht überschüssiges Brom, sondern nur ein Molekül auf ein Molekül Imid wirken, so wird etwa ein Drittel des angewendeten Aethylphtalimids in das Tribromid verwandelt, während der Rest unverändert bleibt. Es liegt also anscheinend eine besondere Neigung zur Bildung gerade dieser Verbindung vor.

Um die Stellung der eingetretenen Bromatome zu ermitteln, stellte ich folgende Versuche an. Der Körper wurde durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure gespalten: dabei resultirte Phtalsäure; somit ist nachgewiesen, dass alles Brom nicht in den Benzolkern, sondern in die Aethylgruppe eingetreten ist; ferner trat Ammoniak als Spaltungsproduct auf. Das tribromirte Aethyl muss einer der folgenden drei Formeln entsprechen: 1. . $CH_2 . CBr_3$, 2. . $CHBr . CHBr_2$ und 3. . $CBr_2 . CH_2Br$. Aus 1. und 3. dürfte unter den gegebenen Bedingungen Glykolsäure, $CH_2(OH) . COOH$, resp. Bromessigsäure, aus 2. Glyoxal, $CHO . CHO$, entstehen. Dieses musste leicht nachzuweisen sein. Nachdem die Bromwasserstoffsäure aus dem Reactionsproduct im Vacuum abdestillirt war, gab der Rückstand, ein Syrup, zwar mit Phenylhydrazin einen geringen Niederschlag, der jedoch nicht mit dem Glyoxalbisphenylhydrazon identisch war; auch im Destillat liess sich ein aldehydartiger Körper, aber nur in ebenso geringen Mengen, wie im Rückstand nachweisen.

Ein Parallelversuch mit einer Lösung von wenig Glyoxal in viel Bromwasserstoffsäure ergab, dass sich der Dialdehyd mit der Säure allerdings langsam verflüchtigt — mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig — denn er konnte sowohl im Destillat, wie im Rückstand durch Phenylhydrazinacetat nachgewiesen werden.

Demnach scheint Formel 2 ausgeschlossen zu sein, oder eine derartige Verbindung ist nur spurenweise als Beimischung vorhanden, worauf die Aldehydreactionen — Silber wurde in ammoniakalischer Lösung reducirt — zurückzuführen wären. Jedenfalls ist das Hauptproduct nicht $C_8H_4O_2N . CHBr . CHBr_2$, da sonst unter den Spaltungsproducten sicher Glyoxal hätte nachgewiesen werden müssen. Eine Aufspaltung mit Kali sollte aus 1. und 3. Glykolsäure, aus 2. Glyoxal ergeben, da aber letzteres unter dem Einfluss von Alkalien ebenfalls in Glykolsäure übergeht, so war von einer solchen Spaltung kein Aufschluss zu erwarten. Die Wahl zwischen 1. und 3. bleibt also unentschieden. Aus Phtalimidkalium und Acetylentetrabromid (symm.) konnte leider auch kein neuer Körper, welcher der Formel 2 hätte entsprechen müssen, erhalten werden.

Es war nun von Interesse zu sehen, wie sich das Methylphtalimid unter den gleichen Umständen verhalten würde, ob es z. B. möglich wäre, mehr als ein Brom in das Methyl einzufügen. Der Versuch zeigte, dass bis 190° selbst bei grossem Brom-Ueberschuss

nur das Monobrommethylphtalimid entsteht, bei höherer Temperatur kann Substitution im Benzolkern eintreten. Der neue Körper

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_2Br$$

hat sehr interessante Eigenschaften. Er enthält das Brom nur sehr locker gebunden. Schon unter dem Einflusse zerstreuten Tageslichtes spaltete das in einer Stöpselflasche aufbewahrte Präparat nach einem halben Jahr deutlich Brom ab. Es gelang jedoch nicht, Jod oder Cyan durch Behandlung mit Jod-, resp. Cyan-Kalium in alkoholischer Lösung für Brom einzuführen. Vielmehr trat der als Lösungsmittel benutzte Methyl- resp. Aethyl-Alkohol in Reaction und lieferte Methoxymethyl- oder Aethoxymethyl-Phtalimid. Letzteres wird ferner erhalten, wenn eine alkoholische Lösung des Bromides bei Gegenwart von etwas Bromwasserstoff erhitzt wird.

In kaltem Wasser ist das Bromid unlöslich, liefert aber beim Sieden eine Lösung, aus der sich beim Erkalten nicht unveränderte Substanz, sondern Oxymethylphtalimid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_2.OH,$$

abscheidet. Dieses konnte nur in vacuo, nicht bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht werden, weil es beim Erhitzen nach der Gleichung

$$C_8H_4O_2:N.CH_2.OH = C_8H_4O_2:NH + CH_2O$$

in Phtalimid und Formaldehyd zerfällt. Versuche, aus dem Aethoxymethylphtalimid durch Säurespaltung die Verbindung $NH_2.CH_2.OC_2H_5$ zu erhalten, schlugen fehl, weil folgende, der vorigen analoge Zersetzung eintritt:

$$C_8H_4O_2:N.CH_2.OC_2H_5 + 3H_2O = C_8H_4O_2(OH)_2 + CH_2O + C_2H_5.OH + NH_3.$$

Solche Abspaltungen von Formaldehyd sind bisher sehr selten beobachtet worden; mir sind aus der Literatur nur zwei Beispiele dafür bekannt geworden, die beide von A. W. v. Hofmann herrühren. In dem ersten [1]), dem Oxymethylphtalimid entsprechenden Beispiel, handelt es sich um die Trichlortrimethylcyanursäure, $C_3O_3N_3(CH_2Cl)_3$; wird diese mit Wasser im Rohr auf 100° erhitzt, so bildet sich intermediär die Verbindung $C_3O_3N_3(CH_2.OH)_3$, die unter dem Einflusse der gleichzeitig freigewordenen Salzsäure in Formaldehyd und Cyanursäure zerfällt. Die Reaction im zweiten Beispiel [2]) ist dem Zerfall des Aethoxymethylphtalimids gleich: Bei der Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf Aethoxacetamid,

[1]) Diese Berichte 19, 2089. [2]) Diese Berichte 18, 2736.

$CH_2(O\,C_2H_5).CO.NH_2$, erhielt A. W. von Hofmann ein Harnstoffderivat, das mit Säuren oder Alkalien folgende Spaltung erlitt:

$$CO\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}NH\,.\,CH_2\,.\,O\,C_2\,H_5\\NH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,O\,C_2H_5\end{matrix} + 3\,H_2O = CH_2(O\,C_2H_5)\,.\,COOH + C_2H_5\,.\,OH + CO_2 + 2\,NH_3 + CH_2O.$$

Während das Phtalimid bekanntlich entschieden saure Eigenschaften hat, ist die Natur seiner Oxymethylverbindung eher basisch. Es lieferte mit Jodwasserstoff eine Verbindung $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OH$, HJ statt des erwarteten Jodides, $C_6H_4(CO)_2N\,.\,CH_2J$.

Versuche, das Methyl- und Aethyl-Phtalimid zu chloriren, ergaben keine einheitlichen Producte; nur soviel liess sich feststellen, dass das Chlor unter gleichen Bedingungen im Stande ist, mehr Wasserstoffatome zu substituiren, als es das Brom vermag. Auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Oxymethylphtalimid konnte das Chlormethylderivat noch nicht in reinem Zustande erhalten werden; der noch 1 pCt. zu wenig Chlor enthaltende Körper entsteht bei längerem Kochen der Oxyverbindung mit Phosphoroxychlorid, bei nur kurzer Reactionsdauer findet lediglich Wasserabspaltung unter Bildung des Diphtalimidodimethyläthers, $[C_6H_4(CO)_2N.CH_2]_2O$, statt.

## Experimenteller Theil.

### Darstellung der Alkylphtalimide.

Die Alkylphtalimide wurden, wie es A. Michael[1]) für das Aethylphtalimid angiebt, dargestellt, nämlich durch Destillation der sauren phtalsauren Aminsalze. Diese Methode giebt ein besseres Resultat und führt schneller zum Ziel, als die Herstellung aus Phtalimidkalium und Alkyljodid und ist auch wegen der sehr guten Ausbeuten wohl nicht theurer. So wurde zum Beispiel Methylphtalimid auf folgende Weise dargestellt. 130 g Phtalsäureanhydrid werden in 1050 g Wasser gelöst, mit 90 ccm einer 33-procentigen Methylaminlösung versetzt, das Ganze zur Trockne verdampft und destillirt. Das Product siedet bei 274—275° (uncorr.) und erstarrt bald zu einer bei 130—131° schmelzenden weissen Krystallmasse. Ausbeute über 120 g. Auf die gleiche Weise wurden folgende, schon bekannte Phtalimide dargestellt, von denen als neu nur die Siedepunkte (Faden ganz im Dampf) mitgetheilt sein mögen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methylphtalimid . . . . | 285.7° | (761 mm | Druck) |
| Aethylphtalimid . . . . | 285.0° | (758 » | » ) |
| Propylphtalimid . . . . | 296.9° | (758 » | » ) |
| Isopropylphtalimid . . . | 286.0° | (761 » | » ) |
| Butylphtalimid . . . . | 311.8° | (758 » | » ) |

[1]) Diese Berichte **10**, 1645.

### Bromirung des Methylphtalimids.

Zur Bromirung diente der folgende Apparat. Ein Rundkolben von etwa 50 ccm Inhalt wurde am Hals mit einem seitlich angesetzten 0.5 Meter langen und an seinem oberen Ende schräg nach unten gebogenen Steigerohr versehen. Durch den Hals führt man ein nur wenig engeres Rohr bis fast auf den Boden des Gefässes und setzt es mittels eines Gummiringes ein. In dieses Rohr ist ebenfalls mit Gummi ein zu einer feinen Spitze ausgezogener Tropftrichter eingepasst. In den Kolben bringt man 24 g Methylphtalimid und erwärmt auf 160—170°, am besten in einem Glycerinbade, weil dieses seine Durchsichtigkeit länger bewahrt, als Oel oder Schwefelsäure. Aus dem Tropftrichter lässt man 30—35 g Brom langsam zutropfen, sodass möglichst alles Brom absorbirt wird; dabei hat man besonders zu Anfang durch Regulirung des Zuflusses dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit nicht im inneren Rohr aufsteige und die Mündung des Tropftrichters verstopfe; um dies zu verhindern, muss man eventuell manchmal den Tropftrichter herausziehen. Nach etwa 5—8 Stunden ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass das Steigerohr mit Bromdämpfen erfüllt ist. Man leitet nun eine halbe Stunde lang trockne Kohlensäure durch den Apparat, um Bromwasserstoff und überschüssiges Brom zu entfernen, und giesst die hellbraune Flüssigkeit in eine Schale, in der sie sofort krystallinisch erstarrt. Beim Pulvern wird der Körper fast weiss. Die Rohausbeute beträgt 36 g, d. i. die theoretische Menge.

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich. Zum Umkrystallisiren eignen sich besonders Eisessig und Essigester, nur Alkohol darf man zur Reinigung des Rohproductes nicht nehmen, da sonst wahrscheinlich durch noch vorhandenen freien Bromwasserstoff Zersetzung eintritt. Noch einmal aus Chloroform oder Benzol umkrystallisirt, bildet die Substanz flache radialfaserige Kugeln oder zugespitzte rhombische Prismen, die bei 149—150° schmelzen. Der Körper greift bereits im trocknen Zustande die Schleimhäute stark an, reizt zu Thränen und ruft auch schon an anderen empfindlichen Hautstellen, wie den äusseren Augenlidern, heftiges, langanhaltendes Brennen hervor. Er hat die Formel $C_6H_4<\overset{CO}{CO}>N.CH_2Br$. Die Stellung des Broms ergiebt sich aus der Beobachtung, dass er durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure nachweislich Phtalsäure und Ammoniak liefert, wobei ausserdem Formaldehyd auftreten dürfte:

$$C_6H_4(CO)_2N.CH_2Br + 3\,H_2O = C_6H_4(COOH)_2 + NH_4Br + CH_2O.$$

0.2527 g Sbst.: 0.4173 g Kohlensäure, 0.0600 g Wasser.
0.2217 g Sbst.: 0.1738 g AgBr.

$C_9H_6O_2NBr$. Ber. C 45.00, H 2.50, Br 33.33.
Gef. » 45.05, » 2.66, » 33.43.

Methoxymethylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OCH_3$.

Aus dem Bromid sollte durch Umsetzung mit Cyankalium das Cyanid des Phtalylglykocolls hergestellt werden. Zu diesem Zwecke wurden 4.8 g Brommethylphtalimid in 120 ccm absolutem Methylalkohol mit 1.5 g feingepulvertem Cyankalium eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, darauf der Alkohol im Vacuum bei 30° abdestillirt und dabei von Zeit zu Zeit das sich ausscheidende, starkes Stossen verursachende Bromkalium abfiltrirt Es blieb schliesslich eine weisse Masse zurück, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 120—121° anschoss. In der Wärme werden sie von allen üblichen Lösungsmitteln leicht gelöst. Der Analyse zu Folge ist nach der Gleichung:

$$C_6H_4(CO)_2N.CH_2Br + KCN + CH_3.OH = C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OCH_3 + KBr + HCN$$

Methoxymethylphtalimid entstanden.

0.1454 g Sbst.: 0.3279 g Kohlensäure, 0.0722 g Wasser.
0.1494 g Sbst.: 10.2 ccm N (22.5°, 761 mm).

$C_{10}H_9O_3N$. Ber. C 61.40, H 5.24, N 7.33.
Gef. » 61.51, » 5.51, » 7.75.

Aethoxymethylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OC_2H_5$.

2.4 g Brommethylphtalimid wurden in absolutem Aethylalkohol gelöst und mit 1.6 g Jodkalium versetzt, in der Absicht, Jodmethylphtalimid zu erhalten. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und der Entfernung des Bromkaliums hinterblieb jedoch ein halogenfreier Körper, während sich im Destillat Jodäthyl nachweisen liess. Die Analyse ergab, dass Aethoxymethylphtalimid entstanden und demnach der Reactionsverlauf der folgende war:

$$C_6H_4(CO)_2N.CH_2Br + KJ + 2C_2H_5.OH = C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OC_2H_5 + KBr + C_2H_5J + H_2O.$$

Dieselbe Verbindung resultirte, als in der Absicht, ein Methylendiaminderivat zu gewinnen, 2.4 g Bromid mit 1.15 g Urethannatrium in alkoholisch-ätherischer Lösung erwärmt wurden. Endlich wurde der gleiche Körper bei der vorhin erwähnten Umkrystallisation des Rohproductes der Einwirkung von Brom auf Methylphalimid erhalten. Das aus Alkohol, dann aus Ligroïn oder Benzol umkrystallisirte Product stellt schöne, weisse, bei 83° schmelzende, zuweilen 6—8 cm lange Nadeln dar; es ist in der Wärme in den meisten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, destillirt unzersetzt bei 325° (corr.). Das erstarrte Destillat schmilzt wieder bei 86° und gab dann folgende Analysenzahlen:

0.2838 g Sbst.: 0.6680 g Kohlensäure, 0.1388 g Wasser.
0.2448 g Sbst.: 14.6 ccm N bei 20° und 758 mm.

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. C 64.39, H 5.37, N 6.83.
Gef. » 64.19, » 5.43, » 6.81.

Oxymethylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OH$.

Bei einem Versuche, Brommethylphtalimid aus Wasser umzukrystallisiren, zeigte sich, dass es zwar in siedendem Wasser löslich ist, auch beim Erkalten eine Krystallisation erfolgt, der abgeschiedene Körper aber halogenfrei ist. Es wurden 5 g Brommethylphtalimid mit der 10—15-fachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt und die nach einer Viertelstunde entstandene Lösung rasch abgekühlt, wobei sich reichlich Krystalle abschieden, während das Filtrat freie Bromwasserstoffsäure enthielt. Die Analyse der Krystalle bereitete zunächst Schwierigkeiten: so konnte durch Trocknen bei 110° keine Gewichtsconstanz erreicht werden, weil, wie eine im Toluolbad erhitzte Probe zeigte, der Körper bereits bei dieser Temperatur ein Sublimat von Phtalimid liefert, indem gleichzeitig Geruch nach Formaldehyd auftritt, der sich dann auch leicht durch Reduction von Silbernitrat nachweisen liess. Hieraus erklärt sich der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt der bei dieser Temperatur getrockneten Substanz. Andererseits sinkt der Kohlenstoffgehalt (siehe Analysen I—III) der Substanz, je öfter man sie aus Wasser umkrystallisirt. Dies Deficit an Kohlenstoff ist vielleicht durch partielle Hydratisirung zu erklären. Richtige Zahlen (IV) wurden erst erhalten, als man die Substanz aus Toluol umkrystallisirte; der Schmelzpunkt liegt dann bei 141—142°, während die Krystallisationen aus Wasser bei 129° (Analyse I und II) resp. 110° (Analyse III) schmolzen. Das reine Product löst sich leicht in der Wärme, sehr schwer in der Kälte in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol, Toluol (kalt ca. 1:1000). Sehr schwer auch in der Wärme, fast unlöslich in der Kälte ist es in Ligroïn (heiss ca. 1:2000), Aether und Chlorkohlenstoff. Im Capillarrohr erhitzt, zerfällt es bei 184° unter Gas- (Formaldehyd-) Entwickelung. Auch bei längerem Kochen der wässrigen Lösung tritt Formaldehydgeruch auf. Der Geschmack ist schwach bitter.

| Ber. für $C_9H_7O_3N$ | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 61.02 | 60.24 | 60.26 | 58.80 | 60.80 |
| H | 3.96 | 4.37 | 4.46 | 4.23 | 4.26 |
| N | 7.91 | | | | 8.20 |

Jodhydrat des Oxymethylphtalimids.

Während das Oxymethylphtalimid in der Kälte von concentrirter Salzsäure garnicht, in der Wärme nicht ohne Zersetzung aufgenommen wird, entsteht, wenn man die Verbindung unter starkem Schütteln in kalte rauchende Jodwasserstoffsäure allmählich einträgt, eine klare Lösung. Die Flüssigkeit gesteht dann plötzlich zu einer harten Masse, die man auf Thon presst, 24 Stunden im Exsiccator über Kali stehen lässt, und aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisirt. Es bilden sich bei schnellem Abkühlen breite Na-

deln, beim langsamen Verdunsten der Lösung sehr gut ausgebildete, $^1/_2$ cm grosse, dicke, monokline Prismen mit Pyramide. Der Schmelzpunkt liegt nach wiederholter Reinigung bei 148—150°. Der neue Körper ist das Jodhydrat der ursprünglichen Verbindung, d. i. $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OH, HJ$; es ist in Wasser auch in der Wärme unlöslich, von warmem Alkohol wird es leicht aufgenommen, giebt daraus aber bei Gegenwart von freier Jodwasserstoffsäure wieder die Aethoxyverbindung. In heissem Benzol, Toluol u. s. w. löst es sich leicht. Für sich trocken erhitzt, giebt es Jod ab und färbt sich auch bei längerem Liegen an der Luft bräunlich.

0.2684 g Sbst.: 0.3854 g Kohlensäure, 0.0590 g Wasser.
0.1528 g Sbst.: 0.1165 g AgJ.
0.2097 g Sbst : 0.1622 g AgJ.

| Ber. $C_8H_4O_2N.CH_2J$. | | Ber. $C_8H_4O_2N.CH_2.OH.HJ$. | Gefunden |
|---|---|---|---|
| C | 33.09 | 31.19 | 31.11 |
| H | 2.03 | 2.55 | 2.46 |
| J | 44.25 | 41.60 | 41.30, 41.68 |

## Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Oxymethylphtalimid.

### 1. Diphtalimidodimethyläther, $C_6H_4(CO)_2{:}N.CH_2.O.CH_2.N{:}(CO)_2C_6H_4$.

Oxymethylphtalimid wird durch Erwärmen in der 5—10-fachen Menge Phosphoroxychlorid gelöst, die Lösung ganz kurze Zeit aufgekocht, dann rasch abgekühlt und der dabei entstandene Brei auf Thon abgesogen. Dann schabt man die weisse Masse ab und krystallisirt mehrere Mal aus Essigester um. Der Körper schiesst in schneeweissen, kurzen Prismen an und schmilzt bei 207°. Er ist in heissem Alkohol schwer, in warmem Eisessig und Essigester ziemlich leicht löslich.

0.1810 g Sbst.: 0.4224 g Kohlensäure, 0.0616 g Wasser.
0.1117 g » 0.2621 g » 0.0389 g »

$C_{18}H_{12}O_5N_2$. Ber. C 64.28, H 3.56.
Gef. » 63.65, 64.01, » 3.70, 3.90.

### 2. Chlorkörper.

Kocht man das Oxymethylphtalimid längere Zeit mit Phosphoroxychlorid, etwa $^1/_2$ Stunde lang, lässt die Lösung langsam abkühlen und noch einen Tag stehen, so erhält man einen chlorhaltigen Körper. In demselben liegt vermuthlich das Chlorid $C_6H_4(CO)_2N.CH_2Cl$ vor; die Analysenzahlen des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers weichen zwar noch um etwa 1—2 pCt. von dieser Formel ab, doch liegt dies wohl daran, dass dieses Präparat constant bei 125—128° schmilzt, während bei einem späteren Versuche aus Benzol bei 132—133° schmelzende Krystalle erhalten wurden. Der Körper ist unlöslich

in Wasser, Petroläther und Ligroïn, schwerlöslich in Aether, leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol.

Tribromäthylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N.C_2H_2Br_3$.

28.8 g Aethylphtalimid wurden in der oben beschriebenen Weise bei einer anfangs 150°, zum Schluss 190° betragenden Temperatur bromirt unter Anwendung von etwa 80 g Brom. Geht man von dem aus Phtalimidkalium und Aethylenbromid erhältlichen Bromäthylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2Br$, aus, so erhält man bei gleicher Behandlung denselben Körper. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig, welcher in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte weniger löst, resultirten 43.5 g eines bei 186—189° schmelzenden Productes. Nochmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform lieferte rein weisse Krystalle vom Schmp. 190—191°, die sich in Alkohol sehr schwer, in warmem Essigester leicht lösten.

0.3026 g Sbst.: 0.3221 g Kohlensäure, 0.0424 g Wasser.
0.3021 g » 0.3244 g » 0.0435 g »
0.1511 g » 0.2070 g Bromsilber.

$C_{10}H_6O_2NBr_3$. Ber. C 29.27, H 1.47, Br 58.51.
Gef. » 29.04, 29.20, » 1.57, 1.60, » 58.20.

Zur Spaltung kocht man 15 g Tribromid mit 110 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1.47), wobei in etwa 2 Stunden Lösung eintritt. Nach dem Abkühlen und darauf folgendem Eindampfen schied sich Phtalsänre, dann Bromammonium ab. Der davon abgesogene syrupförmige Rückstand ergab mit Phenylhydrazin die eingangs geschilderten Resultate.

Ein anderer, mit stärkerer Säure angestellter Versuch verlief wie folgt. Der Tribromkörper wurde mit stärkster, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 3 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. In denselben gingen Phtalsäure und geringe Mengen eines äusserst stechend riechenden, stark zu Thränen reizenden Körpers, vermuthlich Bromessigsäure, über, die sich unter den gegebenen Bedingungen nach folgender Gleichung gebildet haben könnte:

$$C_8H_4O_2:N.CH_2.CBr_3 \text{ (oder } C_8H_4O_2:N.CBr_2.CH_2Br) + 4H_2O = C_8H_6O_4 + NH_3 + 2HBr + BrCH_2.COOH.$$

## 208. A. Junghahn: Ueber eine neue Bildungsweise von *a-m*-Xylylsulfaminsäure.

(Eingegangen am 9. Mai.)

Aromatische Sulfaminsäuren sind in Form ihrer Salze in geringer Zahl bekannt. Zuerst hat J. Wagner[1]) durch Behandeln von Pyridinschwefelsäure mit Anilin das Anilinsalz der Phenylsulfaminsäure $C_6H_5.NH.SO_3H$ erhalten. Später hat Traube[2]) Salze der Phenylsulfaminsäure und ihrer Homologen durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Anilin und seine Homologen in Chloroformlösung dargestellt. Es ist mir nun gelungen, eine neue Bildungsweise einer aromatischen Sulfaminsäure, nämlich der *a-m*-Xylylsulfaminsäure, zu beobachten und gleichzeitig diese Säure im freien Zustande zu isoliren. Bei Gelegenheit von Versuchen, welche ich über die Einwirkung von schwefliger Säure auf *a-m*-Xylidin unternahm, gelangte ich unter Einhaltung folgender Bedingungen zu dem

*a-m*-Xylidinsalz der *a-m*-Xylylsulfaminsäure.

1. Leitet man in *a-m*-Xylidin einen Strom trockner schwefliger Säure ein, so wird das Gas unter Erwärmen absorbirt, und es entsteht nach einigen Minuten ein Brei von Krystallnadeln. Die entstandene Verbindung ist ein schwefligsaures Salz des Xylidins. Ob demselben die Zusammensetzung $(C_8H_{11}N)_2SO_2$ zukommt, wie im Deutschen Reichspatent No. 56322 angegeben, habe ich nicht näher untersucht. Der Körper ist jedenfalls sehr leicht zersetzlich. Schon beim Liegenlassen an der Luft, sowie beim Erhitzen mit Wasser spaltet er sich wieder in Xylidin und schweflige Säure. Im ersteren Falle entsteht durch Oxydation zum Theil noch Xylidinsulfat. Die eben erwähnte Krystallmasse, welche ausser dem schwefligsauren Xylidinsalz wahrscheinlich auch noch freies Xylidin enthält, habe ich nun im Schiessrohr 5 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war der Geruch nach schwefliger Säure fast völlig verschwunden. Der Rohrinhalt, eine gelbe Krystallmasse, wurde mit etwa der dreifachen Menge Wasser unter Zusatz von verdünnter Salzsäure kalt digerirt, bis alles freie Xylidin in Lösung gegangen war. Der ungelöste Niederschlag, ein hellgelb gefärbter Körper, wurde abgesogen und mit Wasser gewaschen. Derselbe wurde zur Reinigung in heissem Wasser gelöst, wobei ein gelblicher Körper ungelöst blieb, der sich bei näherer Untersuchung als Schwefel erwies. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten weisse, zu Büscheln gruppirte Nadeln aus. Die Ausbeute betrug aus 30 g Xylidin ca. 10 g dieses Körpers. Die Verbindung erwies sich nun durch ihre

[1]) Diese Berichte **19**, 1157. [2]) Diese Berichte **23**, 1654.

Reactionen, sowie die Analyse als *a-m*-Xylidinsalz der *a-m*-Xylylsulfaminsäure, entstanden nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_3\!\leqslant\!\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix} + 3\,SO_2 = S + 2\left(C_6H_3\!\leqslant\!\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH.SO_3H\end{matrix},\ C_6H_3\!\leqslant\!\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}\right).$$

2. Um diesen Nachweis mit Sicherheit zu erbringen, versuchte ich dieses bisher unbekannte Salz auf dem von Traube angegebenen Wege darzustellen, indem ich folgendermaassen verfuhr:

Lässt man in eine eiskalte Lösung von 36.3 g *a-m*-Xylidin in etwa 150 ccm Chloroform 11.6 g Schwefelsäurechlorhydrin unter guter, äusserer Eiskühlung eintropfen, so erhält man eine gelbbraune Lösung. Nachdem dieselbe noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur gestanden, wird das Chloroform auf dem Wasserbade abdestillirt. Der gelbbraune Rückstand, ein Gemisch von salzsaurem und xylylsulfaminsaurem Xylidin, hat sich gebildet nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_3(CH_3)_2.NH_2 + SO_3HCl = C_6H_3(CH_3)_2.NH_2,\ HCl + C_6H_3(CH_3)_2.NH.SO_3H,\ C_6H_3(CH_3)_2.NH_2.$$

Die Isolirung des xylylsulfaminsauren Xylidins gelang auf folgendem Wege:

Zur Entfernung des salzsauren Xylidins wurde der Rückstand mit etwa 150 ccm Wasser fein verrieben, wobei das salzsaure Xylidin in Lösung geht. Nach dem Absaugen und Trocknen bei mässiger Wärme wurden so 19 g xylylsulfaminsaures Xylidin, als gelblich gefärbtes Pulver erhalten. Zur Reinigung wurde das Salz aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildete schöne, weisse Nadeln.

$C_{16}H_{22}N_2SO_3$. Ber. N 8.70, S 9.93.
Gef.. » 8.85, » 9.89.

Die Analyse des aus Xylidin und schwefliger Säure erhaltenen Xylidinsalzes ergab:

N 8.97, S 9.83.

Beide Salze zeigten die gleiche Krystallform und den gleichen Schmelzpunkt 169—170°. Ebenso waren die Löslichkeitsverhältnisse dieselben, nämlich: Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, wenig löslich in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Ferner zeigten beide Salze eine sehr charakteristische Reaction. Wird nämlich eine Lösung des Salzes mit etwas Salzsäure erhitzt, so spaltet sich dasselbe glatt unter Wasseraufnahme in schwefelsaures und salzsaures Xylidin. Durch Zusatz von Chlorbaryum kann man dann, wie schon Traube gefunden, den Schwefelgehalt der Verbindung quantitativ bestimmen.

### *a-m*-Xylylsulfaminsäure.

Aromatische Sulfaminsäuren sind bisher noch nicht im freien Zustande isolirt worden. Die Darstellung der *a-m*-Xylylsulfaminsäure gelingt jedoch bequem auf folgendem Wege:

Man tröpfelt in eine Lösung des xylylsulfaminsauren Xylidins in Wasser Ammoniak bis zur alkalischen Reaction ein, wobei sofort, unter Freiwerden von Xylidin, das Ammoniumsalz der Xylylsulfaminsäure entsteht. Der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes lässt sich das Xylidin leicht durch Aether völlig entziehen. Ein quantitativer Versuch ergab, dass aus 1.3 g Xylidinsalz 0.45 g Xylidin frei wurden. Die Theorie erfordert 0.48 g. Die Lösung des Ammonsalzes wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und ergab 0.85 g; die Theorie verlangt 0.88 g Ammonsalz. Um dasselbe schön krystallisirt zu erhalten, ist es besser, die Lösung nur stark einzuengen. Beim Erkalten krystallisirt dann das Ammoniumsalz in weissen, glänzenden Blättchen aus. Dieses Salz liess sich auch leicht in das von Traube bereits hergestellte Baryumsalz überführen, indem eine heisse wässerige Lösung desselben mit Chlorbaryum versetzt wurde; beim Erkalten krystallisirt dann das Baryumsalz in glänzenden Blättchen aus. Zur Darstellung der Xylylsulfaminsäure wurde nun eine concentrirte, wässrige Lösung des Ammoniumsalzes bei Zimmertemperatur mit etwa $^1/_2$ Volumen rauchender Salzsäure versetzt, wobei schwache Erwärmung eintritt. Beim Abkühlen krystallisirt die *a-m*-Xylylsulfaminsäure in schönen, schwach röthlich gefärbten Nadeln aus. Dieselben wurden abgesogen, mit wenig Eiswasser und Aether nachgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

$C_8H_{11}NSO_3$. Ber. S 15.92, N 6.97.
Gef. » 15.63, » 7.06.

Die Schwefelbestimmung geschah auch hier wieder durch Erhitzen der wässrigen Lösung der Säure mit Chlorbaryum und Salzsäure. Löslichkeitsverhältnisse: In Wasser, Aethylalkohol und Methylalkohol ziemlich leicht löslich, in Benzol, Ligroïn, Chloroform, Aether fast unlöslich. In verdünnter Natronlauge ist die Säure leicht löslich; beim Zusatz überschüssigen Alkalis kommt das Natriumsalz in kleinen Blättchen heraus, da dasselbe in Natronlauge unlöslich ist. Versetzt man die wässrige Lösung mit Xylidin, so erhält man wieder das Xylidinsalz vom Schmp. 169—170°.

Alle diese Reactionen wurden in gleicher Weise auch mit dem aus Xylidin und schwefliger Säure dargestellten Xylidinsalz ausgeführt und hierdurch der Identitätsbeweis beider Verbindungen vervollständigt.

Ueber das Verhalten der Xylylsulfaminsäure beim Erhitzen, wobei eine Sulfonsäure entsteht, wird baldigst berichtet werden.

Charlottenburg, Technologisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule.

## 209. Göste Bodman: Ueber die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuths und der seltenen Erden.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

Bekanntlich existirt echte Isomorphie zwischen den Salzen einerseits des einwerthigen Thalliums, andererseits der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium, wie auch zwischen den Salzen einerseits des zweiwerthigen Bleies, andererseits der alkalischen Erdmetalle Calcium, Strontium und Baryum.

Betrachtet man nun die Stellungen dieser Elemente im Schema Mendelejeff's, so stellt sich die Forderung vor die Augen, dass auch zwischen den Salzen einerseits des dreiatomigen Wismuths, andererseits der dreiatomigen seltenen Erden, Scandium, Yttrium und Lanthan Isomorphie existiren sollte.

Auf Aufforderung von Professor Cleve zu Upsala habe ich eine Untersuchung darüber vorgenommen, ob die Salze dieser Elemente — wie man »per analogiam« erwarten kann — wirklich eine isomorphe Reihe bilden.

Verbindungen, die sich einer solchen Untersuchung am besten anpassen, sind die Nitrate, weil diese als grosse, wohl ausgebildete Krystalle auftreten. Zwar sind die Nitrate der seltenen Erden unter der allgemeinen Formel

$$R^{III}(NO_3)_3 + 6\,aq$$

zu schreiben, während Wismuth ein Nitrat von der Zusammensetzung

$$Bi(NO_3)_3 + 5\,aq$$

giebt; aber dies Verhältniss schliesst nicht die Möglichkeit aus, dass Isomorphie zwischen ihnen besteht. Als Beispiel isomorpher Salze, die jedoch einen abweichenden Wassergehalt zeigen, brauche ich nur die Sulfate vom Cadmium, zweiwerthigem Kupfer, zweiwerthigem Eisen und Magnesium zu citiren, welche bei gewöhnlicher Temperatur die folgende abweichende Zusammensetzung:

$Cd(SO_4) + 3\,aq$ [1]), $CuSO_4 + 5\,aq$, $FeSO_4 + 7\,aq$ und $MgSO_4 + 7\,aq$ zeigen.

Den Beweis einer möglichen Isomorphie zwischen den oben genannten Nitraten wollte ich in einer eventuellen Fähigkeit suchen, mit einander Mischkrystalle zu geben, Krystalle von wechselnder chemischer Zusammensetzung und von solcher Constitution, dass die Aenderung der physikalischen Constanten continuirlich stattfindet.

Das Material der seltenen Erden wurde mir von Prof. Cleve freundlichst zur Disposition gestellt. Das Yttriummaterial war von

[1]) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie 16, 577.

verwandten seltenen Erden beinahe völlig befreit. Das Lanthanmaterial war ganz rein.

Ebenso wurden einige Versuche über das Nitrat des Neodyms angestellt, obwohl die Stellung des Neodyms im Mendelejeff'schen System Isomorphie mit Wismuth nicht fordert. Das Neodymmaterial war beinahe, aber doch nicht ganz, vom Praseodym und Samarium befreit. Die Oxydfarbe war nämlich hellbraun in Folge einer geringen Beimengung von $PrO_2$.

Das Ziel der Arbeit war nun, einige Mischkrystalle zwischen Wismuthnitrat einerseits und den Nitraten vom Yttrium, Lanthan und Neodym anderseits zu erhalten. Deswegen wurden mehrere Lösungen bereitet, in denen die Proportion zwischen Wismuthnitrat und dem zweiten, in die Lösungen eingehenden Nitrat wechselte. Aus den Lösungen wurden danach die Krystalle, je nachdem sie erschienen, aufgenommen. Nach Bestimmung des spec. Gewichtes wurde die Analyse derjenigen Krystalle gemacht, deren spec. Gewicht vorher bestimmt war.

Es zeigte sich, dass das Neodym die besten Resultate lieferte.

Das spec. Gewicht wurde vermittels Wägung erhalten, zuerst in Luft, dann in Benzol, dessen spec. Gewicht bei verschiedenen Temperaturen vorher bestimmt war. Nach dieser Methode aber wurden allzu grosse Variationen erhalten; bei den folgenden Fractionen wandte ich daher das von Retgers angegebene Verfahren an. Da nämlich dem $Bi(NO_3)_3 + 5aq$ ein spec. Gewicht von 2.83, dem $Di(NO_3)_3 + 6aq$ aber das spec. Gewicht 2.24 zukommt, so konnte ich durch Mischung von Bromoform (spec. Gewicht = 2.877) mit Benzol (spec. Gewicht = 0.884) jedenfalls leicht eine Flüssigkeit bekommen von demselben spec. Gewicht als dem der Krystalle, d. h. eine solche Flüssigkeit, dass die Krystalle darin schwebten. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit bestimmte ich nun durch Wägung eines Senkkörpers in derselben, dessen spec. Gewicht und Gewicht in Luft vorher bestimmt waren.

Nach vollendeter Bestimmung des spec. Gewichtes wurden die Krystalle sorgfältig abgetrocknet, sogleich in einen Platintiegel eingewogen, geglüht und nach dem Glühen wieder gewogen, wodurch man die Summe der beiden Oxyde erhielt. Die Oxydmischung wurde, immer im Tiegel liegend, in Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbade von überschüssiger Säure befreit. Die Nitrate wurden dann in ein Becherglas mit Wasser übergeführt, wobei natürlicherweise ein wenig basisches Wismuthnitrat ungelöst blieb. Nun wurde Schwefelwasserstoff bis zu völliger Sättigung eingeleitet. Nach dem Abfiltriren des gefällten Schwefelwismuths wurden sodann die Filtrate mit Oxalsäure oder besser mit Ammoniumoxalat gefällt. Der Niederschlag

endlich wurde getrocknet, geglüht und gewogen, woraus der Gehalt an Neodymoxyd sich ergab.

Da ich nun die Oxydsumme und den Neodymoxydgehalt kannte, konnte ich davon leicht den Gehalt an $Di(NO_3)_3$, $Bi(NO_3)_3$ und $H_2O$ berechnen.

Im Folgenden sind einige Beispiele aus meinen Resultaten aufgeführt. Die ersten Krystalle aus den neodymarmen Lösungen waren schwach, aber doch ganz entschieden blassrosa gefärbt und zeigten im Spectrum deutlich die bekannten Absorptionsbänder des Neodyms.

Neodymarme Krystalle.

| | Gefunden | | | Daraus berechnet | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Spec. Gew. | Oxydsumme | Neodymoxyd | $Di(NO_3)_3$ | $Bi(NO_3)_3$ | $H_2O$ |
| 1) | 2.775 | 47.44 pCt. | 4.71 pCt. | 9.30 pCt. | 72.08 pCt. | 18.62 pCt. |
| 2) | 2.735 | 46.63 » | 6.53 » | 12.89 » | 68.12 » | 19.09 » |
| 3) | 2.700 | 46.16 » | 7.03 » | 13.88 » | 66.49 » | 19.63 » |

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende molekulare Zusammensetzungen:

| | $Di(NO_3)_3$ | $Bi(NO_3)_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| 1) | 1 | 6.5 | 36.5 |
| 2) | 1 | 4.4 | 26.9 |
| 3) | 1 | 4.0 | 25.8 |

Wie aus den Tabellen ersichtlich, überwiegt das Wismuth in diesen Metallen gegenüber dem Neodym. Daher konnte man erwarten, dass der Wassergehalt der Mischkrystalle dem Wassergehalt des Wismuthnitrates sich anpassen würde, d. h. dass die Mischkrystalle »5 aq« enthalten sollten. Die Analysen zeigen nun auch dieses Verhältniss; man kann daher diese Mischkrystalle unter folgender genereller Formel schreiben:

$$(Bi, Di)(NO_3)_3 + 5\,aq.$$

Aus solchen Lösungen, in denen Neodym vorherrschend war, bekam ich Krystalle von einem ganz anderen Aussehen, sowohl krystallographisch wie auch in Bezug auf die Farbe, die bei diesen Krystallen viel stärker war, als bei den oben erwähnten neodymarmen Mischkrystallen.

Beispiele von einigen Analysen und spec. Gewichten solcher wismutharmer Krystalle sind in den folgenden Tabellen beigefügt.

Wismutharme Krystalle.

| | Gefunden | | | Daraus berechnet | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Spec. Gew. | Oxydsumme | Neodymoxyd | $Di(NO_3)_3$ | $Bi(NO_3)_3$ | $H_2O$ |
| 4) | 2.348 | 39.95 pCt. | 29.48 pCt. | 58.20 pCt. | 17.78 pCt. | 24.02 pCt. |
| 5) | 2.403 | 40.94 » | 25.34 » | 50.03 » | 26.49 » | 23.48 » |
| 6) | 2.474 | 42.41 » | 23.89 » | 36.57 » | 40.57 » | 22.96 » |

Die Molekularstructur dieser Mischkrystalle wird also:

| | $Di(NO_3)_3$ | $Bi(N_3O)_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| 4) | 3.92 | 1 | 29.6 |
| 5) | 2.26 | 1 | 19.4 |
| 6) | 1.08 | 1 | 12.4 |

In diesen Krystallen ist also das Neodym vorherrschend, wenigstens in Bezug auf das molekulare Verhältniss; in diesem Falle richtet sich der Wassergehalt daher nach dem des Neodymnitrates, er beträgt »6 aq«. Diese Mischkrystalle sind also unter folgender Formel zu schreiben:

$$(Di, Bi)(NO_3)_3 + 6\,aq.$$

Zwischen den Nitraten des Wismuths und des Neodyms ist also Isodimorphie zu constatiren, indem das stabile $Bi(NO_3)_3 + 5\,aq$ Mischkrystalle mit dem labilen $Di(NO_3)_3 + 5\,aq$ giebt und ebenso das stabile $Di(NO_3)_3 + 6\,aq$ mit dem labilen $Bi(NO_3)_3 + 6\,aq$.

Aus den Lösungen von Wismuthnitrat, welche mit Lanthan- resp. Yttrium-Nitrat versetzt wurden, sind Krystalle erhalten worden, deren spec. Gew. und chemische Zusammensetzung dahin deuten, dass auch hier Mischkrystalle von variirender Zusammensetzung entstehen. Auch in diesem Falle ist also Isodimorphie zwischen Wismuthnitrat einerseits und den Nitraten des Lanthans und Yttriums andererseits vorhanden.

Was die krystallographischen Verhältnisse anbelangt, so sind sie noch nicht völlig eingehend untersucht; ich hoffe aber die Resultate dieser Untersuchungen weiterhin mittheilen zu können.

Uebrigens will ich die Isomorphie, resp. Isodimorphie zwischen den Salzen des Wismuths einerseits und der seltenen Erden andererseits einer eingehenden Untersuchung unterziehen.

Würden auch dabei isodimorphe Mischkrystalle erhalten werden, so würde dies dafür sprechen, dass die seltenen Erden im Schema Mendelejeff's als eine grosse Gruppe nächst Baryum stehen müssen, wie es ja auch Retgers in Zeitschr. f. phys. Chemie **16** schon vorgeschlagen hat. Doch findet vielleicht das Wismuth seinen Platz eher in der mit Bor beginnenden Verticalreihe, als an der ihm von Retgers angewiesenen Stelle. Durch diese veränderte Stellung des Wismuths würde ja auch der von Retgers hervorgehobene, scharfe Unterschied zwischen dem Schema Mendelejeff's und dem Aenderungsvorschlage Retgers' wegfallen.

Upsala, Mai 1898.

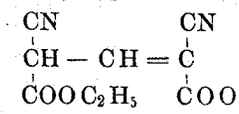
## 210. G. Errera: Ueber Pyridinderivate aus Cyanessigester.

(Eingegangen am 5. Mai.)

In einer im Novemberhefte der Gazetta chimica italiana 1897 veröffentlichten Abhandlung habe ich eine Reihe von Substanzen beschrieben, die ich damals als Derivate der Glutaconsäure auffasste. In einer späteren Mittheilung, die ich vor Kurzem an die Redaction der Gazetta chimica einsandte, erkannte ich an, dass einige dieser Verbindungen eine abweichende Structurformel besitzen und als Pyridinderivate aufzufassen sind.

Die in den Proceedings of the Chemical Society und im Auszug in dem Chemischen Centralblatt veröffentlichten Arbeiten von Ruhemann über denselben Gegenstand veranlassen mich, in diesen Berichten eine kurze Mittheilung meiner Versuche erscheinen zu lassen.

$\alpha, \gamma$-Dicyanglutaconsäureester,



23 g Natrium werden in einem geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Kolben in 500 g absolutem Alkohol gelöst, zu der abgekühlten Lösung ein Gemisch von 56.5 g Cyanessigsäureester und 30 g Chloroform zugesetzt. Da in der Kälte die Einwirkung nur sehr langsam vor sich geht, erhitzt man auf dem Wasserbad; das Gemisch beginnt sich roth zu färben, alsbald tritt eine sehr heftige Reaction ein, wobei sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Menge Kochsalz und anderer, in Alkohol schwer löslicher Natriumverbindungen abscheidet. Nachdem die Masse etwa 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt worden ist, fügt man $^1/_2$ L Alkohol hinzu, lässt erkalten und filtrirt. Aus der stark concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten eine gelb gefärbte Natriumverbindung, die man mit kaltem Wasser wäscht und aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. Ausbeute etwa 25 g.

Die aus Wasser krystallisirte Verbindung enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche sie bei 100° verliert.

$NaC_{11}H_{11}N_2O_4 + 2H_2O$. Ber. $H_2O$ 12.25, Na 7.82, N 9.52.
Gef. » 12.07, » 7.67, » 9.47.

Der Natriumdicyanglutaconsäureester bildet hellgelbe, glänzende Nadeln, die in Wasser und Weingeist in der Kälte wenig, beim Erhitzen leicht löslich sind und bei etwa 265° schmelzen.

Die Calciumverbindung krystallisirt aus Wasser in langen, gelben, seideglänzenden Nadeln mit vier Molekülen Krystallwasser.

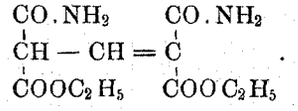
$(NaC_{11}H_{11}N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Ber. CaO 6.87, $H_2O$ 12.37.
Gef. » 6.78, » 12.20.

Beim Versetzen einer warmen wässrigen Lösung des Natriumdicyanglutaconsäureesters mit Salzsäure entsteht ein gelb gefärbter Niederschlag, der aus Benzol in glänzenden, goldgelben Blättern krystallisirt und sich als reiner Dicyanglutaconsäureester erwies.

$C_{11}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 55.93, H 5.08, N 11.86.
Gef. » 55.52, » 5.59, » 11.69.

Der Dicyanglutaconsäureester schmilzt bei 178—179°, ist in Benzol auch beim Kochen wenig, in Alkohol leicht löslich, aber in Berührung mit diesem Lösungsmittel zersetzlich.

Diamid des Dicarboxylglutaconsäureesters,



In der That, die gelben Nadeln, die sich aus einer alkoholischen Lösung des Esters beim Erkalten abscheiden, liefern bei der Analyse 1—2 pCt. Kohlenstoff zu wenig, und beim Kochen mit Weingeist verwandeln sie sich in eine neue Substanz, die aus der kochenden Flüssigkeit in Gestalt eines flockigen weissen Niederschlages krystallisirt.

Die neue Verbindung, von der intensiv gelb gefärbten Mutterlauge befreit und mit Alkohol gewaschen, lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_{11}H_{16}N_2O_6$. Ber. C 48.53, H 5.88, N 10.29.
Gef. » 48.45, » 6.02, » 10.37.

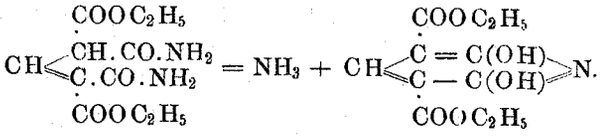
und ist aus Dicyanglutaconsäureester durch Addition von zwei Molekülen Wasser enstanden.

Sie ist als das symmetrische Diamid des Dicarboxylglutaconsäureesters aufzufassen, ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, oder sehr schwer löslich, krystallisirt in weissen Nädelchen oder Blättchen und verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Verhalten des Amids gegen Schwefelsäure und Natronlauge. Löst man das Amid in concentrirter Schwefelsäure auf, so entwickeln sich merkliche Wärmemengen, Ammoniak wird abgespalten und aus der Lösung kann durch Wasser eine Verbindung gefällt werden, die mit dem 2.6-Dioxydinicotinsäureester von Guthzeit[1]) identificirt wurde. Krystalle aus Wasser, Alkohol oder Benzol; Schmp. 199°.

[1]) Diese Berichte **26**, 2801.

$C_{11}H_{13}NO_6$. Ber. C 51.76, H 5.10, N 5.49.
Gef. » 51.92, » 5.26, » 5.39.



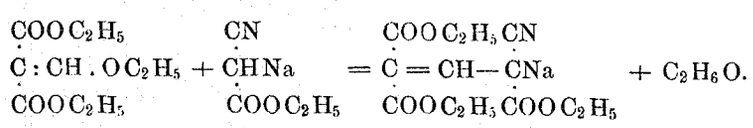
Das Natriumsalz, aus dem Ester mit der berechneten Menge Natronlauge dargestellt, krystallisirt aus Wasser mit zwei Molekülen Krystallwasser, die es bei 130° verliert.

$C_{11}H_{12}NO_6Na + 2H_2O$. Ber. $H_2O$ 11.50, Na 7.35, N 4.47.
Gef. » 11.55, » 7.29, » 4.39.

Dasselbe Salz entsteht direct aus dem Amid, wenn man die Verbindung mit einem Molekül Natriumhydrat in wässriger Lösung bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erhitzt. Nach Guthzeit enthält das Natriumsalz bei 110—120° getrocknet ½ Molekül Krystallwasser.

Diese Mononatriumverbindung wird aus den wässrigen, kalt gesättigten Lösungen unverändert durch Natronlauge gefällt; dieses Verhalten steht in besserem Einklange mit der Oxyketo-, als mit der Dioxy-Formel des Esters.

Darstellung des Dioxydinicotinsäureesters aus dem Condensationsproducte des Aethoxymethylenmalonsäureesters mit dem Cyanessigester. — Molekulare Mengen von alkoholischem Natriumcyanessigester und Aethoxymethylenmalonsäureester, nach Claisen's[1]) Angaben dargestellt, werden gemischt; die Natriumverbindung löst sich bald, und die Flüssigkeit färbt sich unter beträchtlicher Erwärmung dunkelroth. Einige Stunden wird die Mischung stehen gelassen, nachher der Alkohol im Wasserbade ziemlich vollständig abgetrieben. Der Rückstand, ein rother Syrup, löst sich leicht in Wasser, und aus der Lösung wird durch Salzsäure eine ölige Verbindung gefällt, welche nicht analysirt wurde, aber ohne Zweifel nach folgender Gleichung entstanden ist.

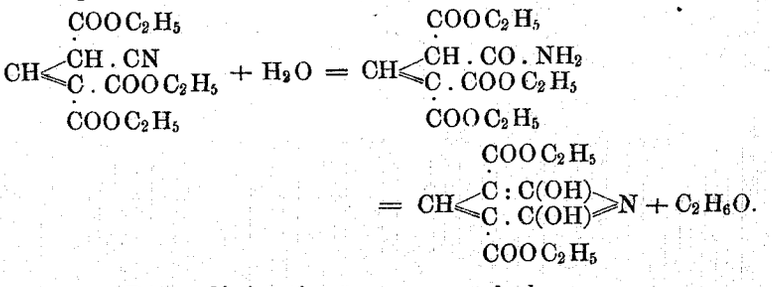


Die Verbindung, der nach ihrer Bildung der Name Cyancarboxylglutaconsäureester zukommt, ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol, sehr schwer in Wasser löslich.

[1]) Ann. d. Chem. 297, 75.

Sie wurde in alkoholhaltigem Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag bildete, dessen Menge beim Erkalten bis zur Bildung eines dicken Breies zunahm. Aus dem mit alkoholhaltigem Wasser gewaschenen, in warmem Wasser aufgenommenen und mit Salzsäure in Ueberschuss zersetzten Salz wurde eine Substanz erhalten, die, aus Weingeist umkrystallisirt, die sämmtlichen Eigenschaften des Dioxydinicotinsäureesters zeigte.

Ihre Entstehung aus dem vorigen Condensationsproducte durch Wasseraddition und Alkoholabspaltung findet nach der folgenden Gleichung statt:

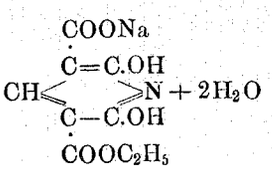


Dioxydinicotinsäuremonoäthylester.

Kocht man den Dioxydinicotinsäureester oder das Diamid des Dicarboxylglutaconsäureesters mit zwei Moleküle Natriumhydrat enthaltendem Wasser, so erfolgt klare Lösung, und die stark eingeengte Flüssigkeit gerinnt beim Erkalten zu einer gelblichen Masse. Dieselbe wurde mit Essigsäure zersetzt, und die hierbei ausfallende krystallinische Verbindung sofort mit der Pumpe filtrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und analysirt.

$C_9H_8NO_6Na + 2H_2O$. Ber. $H_2O$ 12.63, Na 8.07, N 4.91.
Gef. » 12.65, » 8.37, » 4.90.

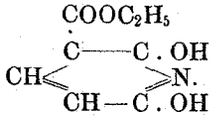
Die neue Verbindung, der nach ihrer Entstehung und Zusammensetzung die Formel



zukommt, ist das Mononatriumsalz des Dioxydinicotinsäuremonoäthylesters; die geronnene Masse die Dinatriumverbindung, aus welcher Essigsäure oder Salzsäure nur ein Natriumatom herausnehmen.

Das Mononatriumsalz ist in Wasser und Weingeist in der Kälte wenig, beim Erhitzen leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, mikroskopischen Nadeln. Die trockne Substanz ist beständig; die feuchte zersetzt sich nach und nach unter Blaufärbung, leichter wenn sie nicht völlig rein ist.

2,6-Dioxypyridin-3-carbonsäureester,



Das vorige Salz löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure; aus der Lösung wird durch Wasser eine krystallinische Verbindung gefällt, die nicht näher untersucht wurde und in welcher die zugehörige freie Säure ohne Zweifel vorliegt. Die Säure verliert schon beim Kochen mit Wasser Kohlensäure; der Niederschlag wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der neue Körper, der seiner Entstehung nach als 2,6-Dioxypyridin-3-carbonsäureester aufzufassen ist, löst sich wenig in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol; aus Benzol scheiden sich harte prismatische Krystalle ab, aus Alkohol farblose Nadeln, die bei 179° unter Gasentwickelung und Rothfärbung schmelzen. Die trockne Substanz gab folgende Analysenzahlen.

$C_8H_9NO_4$. Ber. C 52.46, H 4.92, N 7.65.
Gef. » 53.00, » 5.03, » 7.72.

Das Natriumsalz, welches aus einer warmen, wässrig-alkoholischen Lösung durch Natronlauge gefällt wird, ist ein schwer lösliches, farbloses, krystallinisches Pulver. Die Substanz ist wasserfrei und wurde für die Analyse bei 140° getrocknet, wobei sie aber kaum an Gewicht verlor.

$C_8H_8NO_4Na$. Ber. Na 11.22. Gef. Na 11.29.

Eine Acetylverbindung, die nicht krystallisirt erhalten und daher nicht näher untersucht wurde, entsteht beim Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid und beim Vertreiben des überschüssigen Anhydrids durch Erwärmen auf 150—160°.

Bromdioxypyridincarbonsäureester, $C_5H_3BrNO_2.COOC_2H_5$.

Aus einer lauwarmen wässrigen Lösung des Dioxypyridincarbonsäureesters schlägt Bromwasser eine weisse Substanz nieder, welche sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst. Natriumbisulfit fällt aus dieser Lösung unter Entfärbung das Bromsubstitutionsproduct, das man aus Weingeist umkrystallisirt. Weisse Nadeln, die, im Capillarrohr auf ca. 200° erhitzt, schwarz zu werden beginnen und sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, zersetzen.

$C_8H_8BrNO_4$. Ber. Br 30.53, N 5.34.
Gef. » 30.47, » 5.68.

2,6-Dioxypyridin, $CH\begin{<}{CH:C.OH}{CH.C.OH}>N.$

Dasselbe entsteht beim Kochen des Dioxypyridincarbonsäureesters mit einem Ueberschuss (3 Mol.) von Natriumhydrat, in Wasser gelöst. Die schwer lösliche Natriumverbindung des Esters, welche anfangs sich abscheidet, geht nach und nach in Lösung; und die stark eingeengte, erkaltete und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit wird dann vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, wobei sich ein schwach grau gefärbter Niederschlag abscheidet; 2 g aus 4 g des Esters.

Das sehr leicht zersetzliche Product wird vorsichtig aus Wasser umkrystallisirt; man erhält so gelbliche kleine Krystalle, welche ungefähr bei 195° schmelzen. Die Analyse des lufttrocknen Präparates ergab:

$C_5H_5NO_2$. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.
Gef. » 53.93, » 4.77, » 12.72.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel eines aus dem Ester unter Verseifung und Kohlensäureabspaltung entstandenen Dioxypyridins überein:

$$C_5H_4NO_2.COOC_2H_5 + H_2O = C_2H_6O + CO_2 + C_5H_5NO_2.$$

Das 2,6-Dioxypyridin, identisch mit jenem von Ruhemann direct aus Dioxydinicotinsäureester beim Kochen mit concentrirter Salzsäure dargestellten, löst sich leicht in heissem, bedeutend schwerer in kaltem Wasser und Alkohol, kaum in Benzol, Ligroïn, Chloroform. Sehr leicht löst es sich in Alkalien mit gelber Farbe, und in Säuren farblos. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich sehr schnell, schon in der Kälte, unter Abscheidung eines grüngelben, in Säuren unlöslichen Pulvers, das aber von Alkalien und Ammoniak mit grünbläulicher Färbung aufgenommen wird. Dieselbe Färbung entsteht, wenn man Filtrirpapier mit der Lösung des Dioxypyridins befeuchtet und an der Luft trocknen lässt; die Haut wird braun gefärbt. Die wässrige Lösung reducirt Silbersalze und giebt mit Eisenchlorid eine violettbraune Färbung, nachher eine braune Fällung.

Das salzsaure Salz scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in überschüssiger verdünnter Salzsäure in schönen, farblosen, durchsichtigen Nadeln ab, wobei ein Theil der Base in das gelbe Oxydationsproduct übergeht. Die Nadeln verlieren, der Luft ausgesetzt, ihren Glanz und schmelzen bei etwa 193° mit Gasentwickelung. Die Chlorbestimmung der im Exsiccator über Natriumhydrat getrockneten Substanz ergab:

$C_5H_5NO_2.HCl$. Ber. Cl 24.07. Gef. Cl 24.51.

Messina. Universitätslaboratorium, Mai 1898.

## 211. Johannes Thiele: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon und auf Dibenzoylstyrol.

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

(Eingegangen am 10. Mai.)

### Oxyhydrochinontriacetat aus Chinon.

Essigsäureanhydrid wirkt für sich [1]) oder bei Gegenwart von Natriumacetat [2]) auf Chinon unter starker Verschmierung und Bildung von Hydrochinondiacetat ein. Ganz anders verläuft die Reaction bei Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure. Es entsteht dann glatt Oxyhydrochinontriacetat,

$$C_6H_4O_2 + 2\,(CH_3CO)_2O = C_6H_3(O\,.\,COCH_3)_3 + CH_3\,.\,COOH.$$

Die Reaction ist das vollkommene Analogon der Bildung von Chlorhydrochinondiacetat aus Acetylchlorid und Chinon [3]) und der Bildung von Dioxydiphenylsulfon aus Benzolsulfinsäure und Chinon [4]).

150 g Chinon werden allmählich in 400—450 g käufliches Essigsäureanhydrid eingetragen, welchem etwa 10 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt sind. Das Chinon löst sich unter starker Erwärmung sehr schnell auf; man hält die Temperatur durch Kühlung auf 40—50° und giesst, wenn alles Chinon eingetragen ist und keine Wärme mehr entwickelt wird, in viel Wasser. Das Triacetat fällt als rasch erstarrendes Oel aus und wird aus Aethyl- oder besser Methyl-Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 96.5—97°, Ausbeute an reinem umkrystallisirtem Triacetat über 80 pCt. der Theorie. Der Körper ist identisch mit dem von Barth und Schreder [5]) dargestellten Triacetat des Oxyhydrochinons.

$C_{12}H_{12}O_6$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 56.72, 57.08, » 4.82, 4.81.

Das Acetat zeigt einige charakteristische Farbreactionen, die auf der leichten Abspaltung von Oxyhydrochinon beruhen. Die wässrig-alkoholische Lösung entfärbt Permanganat erst auf Zusatz von Soda; Soda bewirkt in der Lösung eine röthliche, rasch verschwindende Färbung, die beim Schütteln mit Luft wiederkommt und beim Stehen ebenso schnell wieder verschwindet. Alkoholisches Kali giebt eine gelbe Lösung, die beim Kochen und Schütteln mit Luft unter Ausscheidung von Flocken dunkelgrün wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz farblos auf, auf Zusatz von wenig Wasser

[1]) Sarauw, Ann. d. Chem. **209**, 129.
[2]) Buchka, diese Berichte **14**, 1327.
[3]) H. Schulz, diese Berichte **15**, 652.
[4]) Hinsberg, diese Berichte **27**, 3259.
[5]) Monatsh. f. Chem. **5**, 593.

tritt eine rosenrothe Färbung ein, die durch viel Wasser wieder verschwindet. Das Acetat ist hoch über 300° fast vollkommen unzersetzt destillirbar.

### Oxyhydrochinon.

Oxyhydrochinontriacetat ist durch Säuren oder Alkalien äusserst leicht verseifbar. Schon kurzes Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet Oxyhydrochinon ab, doch tritt beim Abdestilliren der Essigsäure selbst im Vacuum sehr starke Dunkelfärbung ein. Vortheilhafter kocht man das Acetat (50 g) mit etwa 100 ccm Methyl- oder Aethyl-Alkohol und 10 ccm Salzsäure eine Stunde lang, wobei alle Essigsäure in den Essigester übergeführt wird, und destillirt dann im Vacuum bei möglichst niederer Temperatur zur Trockne. Das so erhaltene Oxyhydrochinon ist zwar auch noch blaugrau gefärbt, doch ist es schon recht rein, da sein Schmp. bei 137—138° liegt. (Reines Oxyhydrochinon schmilzt bei 140.5°.) Wendet man statt der Salzsäure Schwefelsäure an, so muss mit Wasser verdünnt und nach dem Sättigen mit Natriumsulfat mit Aether extrahirt werden. Man erhält dann ein noch weniger gefärbtes Präparat.

Triphenylfuranolacetat, $C_6H_5 . C : C . O CO CH_3$ / $O<$ / $C_6H_5 . C : C . C_6H_5$.

Dibenzoylstyrol, $C_6H_5 . CO . C(C_6H_5) : CH . CO . C_6H_5$, welches mit dem Chinon die Atomgruppirung $CO . C : C . CO$ gemeinsam hat, reagirt mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ganz analog, indem auch hier Essigsäure angelagert wird. Das entstehende gesättigte $\gamma$-Diketon geht natürlich in ein Furanderivat über [1]):

$$C_6H_5 . CO . \ddot{C}H \longrightarrow C_6H_5 . CO . \dot{C}H . O CO CH_3$$
$$C_6H_5 . CO . C . C_6H_5 \qquad C_6H_5 . CO . CH . C_6H_5$$

$$\longrightarrow C_6H_5 . C : C . O CO CH_3$$
$$O<\ |$$
$$C_6H_5 . C : C . C_6H_5$$

5 g Dibenzoylstyrol werden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen, dem 1—2 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt sind. Man lässt einige Stunden in Eis stehen, bis sich aus der dunklen Flüssigkeit reichlich Triphenylfuranolacetat ausgeschieden hat (in höherer Temperatur tritt Sulfurirung ein), fällt mit Wasser und krystallisirt das Acetat aus Alkohol um, in welchem es auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Lange glänzende Prismen vom Schmp. 135°.

[1]) Vergl. die Bildung von Triphenylchlorfuran aus Dibenzoylstyrol und alkoholischer Salzsäure. Japp und Burton, Chem. Soc. **51**, 430.

$C_{24}H_{18}O_3$. Ber. C 81.36, H 5.08.
Gef. » 81.42, 81.21, » 5.20, 5.30.

Die geringsten Spuren des Acetates lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll hellgrüner Fluorescenz, die besonders bei gelindem Erwärmen hervortritt. Alkoholisches Kali verseift das Acetat zu einer alkalilöslichen Verbindung, welche ein Umwandlungsproduct des zu erwartenden Triphenylfuranols zu sein scheint.

Das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wirkt auch auf zahlreiche andere Körper sehr energisch acetylirend [1]), so erhält man aus beiden Naphtochinonen dasselbe 1.2.4-Trioxynaphtalintriacetat, aus Terephtalaldehyd ein Tetraacetat, $C_6H_4\left(CH<\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}\right)_2$, je nach den Umständen in einer labilen und einer stabilen Modification, aus Acetessigester ein Oel, in welchem jedenfalls der schon beschriebene Acetyl-$\beta$-oxycrotonsäureester vorliegt.

Ersetzt man bei der Einwirkung auf Chinon die Schwefelsäure durch Chlorzink [2]), so entsteht Chlorhydrochinondiacetat vom Schmp. 72° [3]). Ich gedenke die hier angedeuteten Reactionen weiter zu verfolgen und auch das nun leicht zugängliche Oxyhydrochinon näher zu studiren.

---

## 212. Johannes Thiele und Robert Howson Pickard: Umlagerung des Benzalphenylhydrazons.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

### $\beta$-Benzalphenylhydrazon.

Das gewöhnliche ($\alpha$)-Benzalphenylhydrazon wird von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht acetylirt, sondern glatt in ein labiles Isomeres ($\beta$-Benzalphenylhydrazon) umgelagert.

$\alpha$-Benzalphenylhydrazon wird mit etwa dem vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid übergossen und dann noch unter Eiskühlung mit etwas Anhydrid versetzt, welches eine geringe Menge Schwefelsäure oder Chlorzink enthält.

Man lässt in Eis stehen, bis alles Hydrazon gelöst ist, und fällt das neue Hydrazon durch Eingiessen in Wasser als weissen Nieder-

---

[1]) Eine ähnliche Acetylirung mit Anhydrid, Natriumacetat und Schwefelsäure hat schon Franchimont ausgeführt, diese Berichte **12**, 1941.

[2]) Vergl. Königs, diese Berichte **22**, 1464; Cross und Bevan, Chem. Soc. **57**, 2.

[3]) Levy und Schultz, Ann. d. Chem. **210**, 140.

schlag aus, der durch Umkrystallisiren aus wenig Eisessig in Form fast weisser Nädelchen erhalten wird. Schmp. 136° [1]).

$C_6H_5 . CH : N . NH . C_6H_5$. Ber. C 79.59, H 6.12, N 14.28.
Gef. » 79.40, » 6.34, » 14.31, 14.28.

Molekulargewichtsbestimmung:
M ber. 196.
Gef. (in Benzol) 187 u. 199, (in Eisessig) 199.

Das $\beta$-Hydrazon ist in organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, leicht löslich, und überall viel leichter, als das gewöhnliche $\alpha$-Hydrazon, in Alkohol z. B. etwa 3—4-mal so leicht. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung krystallisirt es in federförmigen Büscheln aus.

Das $\beta$-Benzalphenylhydrazon ist sehr labil, schon nach etwa einer Woche verwandelt es sich im Exsiccator ohne Gewichtsveränderung in das bei 152° schmelzende $\alpha$-Hydrazon (ber. für $C_{13}H_{12}N_2$, C 79.59, H 6.12, N 14.28. Gef. C 79.75, H 6.22, N 14.27). Beim Erhitzen im Toluolbad ist die Umwandlung schon nach einigen Stunden beendet; aus der dunkel gefärbten Masse lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht $\alpha$-Hydrazon vom Schmp. 152° isoliren. Zusatz einiger Tropfen alkoholisches Kali zur alkoholischen Lösung des $\beta$-Hydrazons bewirkt ebenfalls in etwa $^1/_2$ Stunde die Umwandlung in $\alpha$-Hydrazon.

Eine sogenannte physikalische Isomerie liegt nicht vor, denn die labile Modification wird durch Einsäen eines Krystalles der stabilen in ihre alkoholische Lösung nicht umgewandelt. Erst nach mehreren Tagen krystallisirt $\alpha$-Hydrazon aus, weil dieses eben allmählich aus dem $\beta$-Hydrazon entsteht.

Chemisches Verhalten des $\beta$-Hydrazons. Das neue Hydrazon giebt noch die Bülow'sche Reaction, bei der Oxydation mit Amylnitrit in ätherischer Lösung liefert es dasselbe Dibenzaldiphenylhydrotetrazon vom Schmp. 186°, wie das $\alpha$-Hydrazon [2]), dagegen konnte der Körper vom Schmp. 202°, welchen Ingle und Mann [3]) aus dem $\alpha$-Hydrazon als Nebenproduct isolirten, und dessen Existenz wir bestätigen können, aus dem $\beta$-Hydrazon nicht erhalten werden. Mit Diazobenzol entsteht das gleiche Formazylbenzol wie aus $\alpha$-Hydrazon. Wahrscheinlich wird hierbei das $\beta$-Hydrazon durch das angewandte Alkali erst in $\alpha$-Hydrazon umgelagert. Aus dem $\alpha$-Hydrazon erhielten Ingle und Mann [3]) durch Oxydation mit Jod bei Gegenwart von Natriumäthylat ausser dem Dibenzaldihydrotetrazon ein Benzilosazon, welches sie als das *syn.*-Osazon ansprechen. Das

[1]) Bei Anwendung von Schwefelsäure findet stets in geringem Maasse die Bildung einer Sulfosäure statt.

[2]) v. Pechmann, diese Berichte **27**, 2920.

[3]) Chem. Soc. **1895**, 606.

β-Hydrazon liefert bei gleicher Behandlung ausschliesslich *syn.*-Benzilosazon und kein Hydrotetrazon.

Versetzt man eine Eisessiglösung des α-Hydrazons mit Bleisuperoxyd, so erhält man in guter Ausbeute einen Niederschlag des Hydrotetrazons, während etwas Hydrazon gelöst bleibt. Mit β-Hydrazon entsteht unter den gleichen Umständen kein Niederschlag. Fällt man mit Wasser, und zieht den Niederschlag mit Benzol aus, so kann aus der Lösung durch Alkohol ein Körper gefällt werden, der nach dem Umkrystallisiren bei 216—220° schmilzt und mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit Bichromat und Eisessig eine rothe Färbung giebt. Wahrscheinlich liegt also in dieser, nur in geringer Ausbeute entstehenden Substanz das bekannte *anti*-Benzilosazon vor. Die Hauptmenge des angewandten β-Hydrazons kann aus dem Alkohol wiedergewonnen werden.

Aus diesen Daten lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit die räumliche Lagerung der beiden Benzalphenylhydrazone schliessen. Das α-Hydrazon liefert bei der Oxydation neben Hydrotetrazon das *syn.*-Benzylosazon:

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} \text{———————} \overset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_5$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N} . NH . C_6H_5 \quad C_6H_5 . NH . \overset{\cdot\cdot}{N}$$

β-Hydrazon liefert zwar das gleiche Osazon, da aber Alkali sehr schnell die Umwandlung in α-Hydrazon bewirkt, ist die Bildung des *syn.*-Osazons wohl auf vorhergehende Bildung von α-Hydrazon zurückzuführen. Auffällig bleibt allerdings das Nichtentstehen von Hydrotetrazon aus β-Hydrazon.

Andererseits liefert das β-Hydrazon bei der Oxydation in Eisessig das *anti*-Benzilosazon, wenn auch in geringer Menge, während das α-Hydrazon unter gleichen Umständen kein Osazon giebt; es sind daher für die beiden Hydrazone die Raumformeln:

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C}H \qquad \text{und} \qquad C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N} . NH . C_6H_5 \qquad\qquad C_6H_5 . NH . \overset{\cdot\cdot}{N}$$

α-Hydrazon (Schmp. 152°) β-Hydrazon (Schmp. 136°)

wahrscheinlich. Damit würde auch der höhere Schmelzpunkt des α-Hydrazons übereinstimmen. Benzophenonphenylhydrazon wird von dem Anhydrid-Schwefelsäuregemisch, wie zu erwarten, nicht verändert, dagegen scheint Benzalsemicarbazon sich bei längerer Behandlung umzuwandeln. Das Phenylhydrazon des *p*-Tolylphenylketons (Schmp. 109°) wurde von Anhydrid-Schwefelsäure bei kurzer Einwirkung nicht verändert. Man hätte das Entstehen der zweiten Modification erwarten können, welche Overton [1]) wahrscheinlich in der Hand gehabt hat. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

[1]) Diese Berichte **26**, 32.

## 213. Johannes Thiele und Robert Howson Pickard: Ueber Indigooxim.

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

(Eingegangen am 10. Mai.)

Beim Behandeln mit alkalischer Hydroxylaminlösung geht Indigo sehr leicht in Lösung, indem sich ein Monoxim bildet. Ein Dioxim wurde auch bei grossem Ueberschuss an Hydroxylamin nicht erhalten.

Sehr fein vertheilter Indigo (entweder durch Oxydation einer Zinkstaubküpe oder durch Synthese aus *o*-Nitrobenzaldehyd frisch dargestellt und ausgewaschen) wird mit Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, dann treibt man die Luft durch einen Wasserstoffstrom aus und lässt unter häufigem Umschütteln doppelt soviel Hydroxylaminchlorhydrat zutropfen, als man Indigo anwandte. Der Indigo geht mit weinrother Farbe allmählich zum grossen Theil in Lösung. Wenn alles Hydroxylamin zugegeben ist, erwärmt man noch $^1/_2$ Stunde und filtrirt dann vom unveränderten Indigo direct in kalte verdünnte Salzsäure, wobei das Oxim als braunvioletter voluminöser Niederschlag ausfällt, der mit kochendem Wasser, worin er nur spurenweise mit röthlicher Farbe sich löst, ausgewaschen wird. Ausbeute etwa 40 pCt. vom Indigo.

Aus Alkohol krystallisirt das Oxim in braunvioletten, kupferglänzenden Nädelchen, welche bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

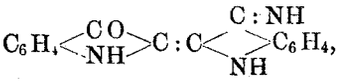
$C_{16}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 69.31, H 3.96, N 15.16.
Gef. » 69.01, 69.59, » 3.98, 4.34, » 14.91, 15.06, 15.12.

Indigooxim löst sich ziemlich schwierig mit rothvioletter Farbe in Alkohol, Aether, Aceton, nicht in Benzol und Ligroïn.

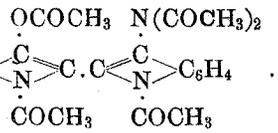
Salzsäure spaltet auch in der Hitze keinen Indigo ab. In verdünnter Natronlauge ist das Oxim mit weinrother Farbe leicht löslich, doch wird diese Lösung unter Braunfärbung sehr schnell durch den Luftsauerstoff oxydirt. Es giebt das ein sehr gutes Mittel, selbst eine kleine Menge Indigo, welche beigemengt ist, zu erkennen, indem selbst geringe Indigomengen bei der Filtration der oxydirten Lösung sehr viel besser auf dem Filter wahrnehmbar sind, als wenn die nicht oxydirte Lösung filtrirt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxim mit grüner, beim Erwärmen blau werdender Farbe. Die grüne Lösung lässt mit Wasser einen blauen Niederschlag fallen, der ein Gemisch verschiedener Körper ist.

Versetzt man eine alkalische Lösung des Oxims mit Zinkstaub, so entsteht anfangs ein blauer Niederschlag, der bald unter Küpenbildung in Lösung geht. An der Luft lässt diese Küpe einen blauen amorphen Niederschlag fallen, der in Alkohol und Aceton und in geringem Maasse auch in heissen verdünnten Säuren mit blauer Farbe

löslich ist. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen blau. Alkalisches Hydroxylamin führt den Körper leicht wieder in Indigooxim über. Wahrscheinlich liegt hier Indigoimid,



vor, doch gelang es nicht, den sehr zersetzlichen Körper, der leicht Ammoniak entwickelt, rein zu erhalten.

Pentaacetyloxyamidodiindyl[1]),  .

Dieser Körper entsteht, wenn man Indigooxim gleichzeitig reducirt und acetylirt.

1 Theil Oxim wird mit 2 Theilen entwässertem Natriumacetat, 3 Theilen Zinkstaub und 12 Theilen Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht. Man filtrirt unter Zusatz von Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt den entstehenden gelben Niederschlag mehrmals aus Alkohol um. Man erhält so ein schweres sandiges Krystallpulver von lichter Strohfarbe. Schmp. 176°, Zersetzung bei 180°.

$C_{26}H_{23}N_3O_6$. Ber. C 65.96, H 4.86, N 8.88.
Gef. » 66.02, » 5.25, » 9.02.

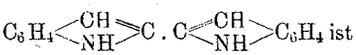
Die Verbindung ist unlöslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Eisessig. Bei starkem Erhitzen entwickelt sie violetrothe Dämpfe wie der Indigo, beim Erwärmen mit Natronlauge erhält man eine Lösung von Indigoweiss, die an der Luft Indigo abscheidet.

## 214. Benno Hirsch: Ueber halogenisirte Diazoniumrhodanide und deren Umlagerung in rhodanirte Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Im Folgenden berichte ich über die Fortsetzung der von Prof. Hantzsch und mir veröffentlichten Versuche über Diazoniumrhodanide und die eigenthümliche Umlagerung halogenisirter Diazoniumrhodanide in rhodanirte Diazoniumhaloïde[2]).

Wie bereits publicirt wurde, verwandelt sich *p*-Chlorbenzoldiazoniumrhodanid, $Cl.C_6H_4.N_2.SCN$, unter gewissen Bedingungen in *p*-Rhodanbenzoldiazoniumchlorid, $SCN.C_6H_4.N_2.Cl$.

[1]) Der Complex  ist als Diindyl bezeichnet.

[2]) Diese Berichte 29, 947.

Diese Atomwanderung, also der Austausch des in den meisten Fällen schwer beweglichen, im Benzolkern befindlichen Halogens durch Rhodan ist von mir noch weiter verfolgt worden.

Ich gebe indess zunächst die Eigenschaften der halogenisirten Diazoniumrhodanide an. Monohalogenisirte Diazoniumrhodanide sind wie das einfache Benzoldiazoniumrhodanid im festen Zustande gelb, Dibrom-*p*-toluoldiazoniumrhodanid ist orangegelb, Tribrom- und Trichlor-Rhodanide sind roth gefärbt. Die Intensität der Farbe steigert sich also mit Zunahme der Zahl der im Benzolkern vorhandenen Halogene. Dagegen sind die Lösungen dieser Salze in Wasser meist farblos. Die Löslichkeit in Wasser nimmt ab mit Zunahme der Zahl der Halogene, sodass nicht Monobrom-, wohl aber Di- und Tribrom-Diazoniumsalze durch Rhodankaliumlösung aus wässrigen Diazoniumsalzlösungen als Diazoniumrhodanide gefällt werden können. Sowohl die monohalogenisirten Rhodanide, als auch die ihnen isomeren rhodanirten Diazoniumhaloïde kuppeln sofort in normaler Weise, Dibromrhodanide weniger gut und Tribromrhodanide nur schlecht, was aber bekanntlich ganz ähnlich auch für die entsprechenden, übrigen, halogenisirten Diazoniumsalze gilt.

Die Zersetzlichkeit der Diazoniumrhodanide übertrifft die der meisten anderen Diazoniumsalze. Alle Diazoniumrhodanide sind in festem und namentlich in trocknem Zustande so unbeständig, dass die monohalogenisirten Salze im Exsiccator häufig spontan und die mehrfach halogenisirten entweder momentan nach der Bildung oder beim Filtriren und Absaugen explodiren. Etwas beständiger, vielleicht in Folge des Eintritts von Methyl, ist das Dibrom-*p*-toluolderivat. Dagegen ist das Trichlorsalz das empfindlichste von allen, da es selbst unter $0^0$ sofort nach dem Fällen explodirt.

Danach scheinen die chlorirten Rhodanide die unbeständigsten von allen zu sein. Die wässrige Lösung der Diazoniumrhodanide, namentlich der halogenreicheren, zeigt ebenfalls eine grosse Neigung zur Zersetzlichkeit, wobei Blausäure schon durch den Geruch wahrzunehmen ist.

Noch empfindlicher sind sie gegenüber Alkohol. Nur *p*-Chlor- und *p*-Brom-Salze geben eine Anfangs ziemlich stabile, alkoholische Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur minimal Stickstoff entwickelt. Alle übrigen Salze zersetzen sich schon beim Uebergiessen mit Alkohol unter starker Gasentwickelung und oft unter Erwärmung.

Die Umlagerung der halogenisirten Diazoniumrhodanide, d. i. die Wanderung des Rhodans in den Kern, tritt in ähnlicher Weise, wie dies für das *p*-Chlorsalz beschrieben ist, auch bei den meisten übrigen Rhodaniden ein. Besonders leicht erfolgt sie bei Anwesenheit von Alkohol. Ob das Hinzufügen von Säure be-

schleunigend auf die Umlagerung wirkt, wie früher[1]) angegeben wurde, ist nach neueren Untersuchungen am *p*-Chlordiazoniumrhodanid wieder in Frage gestellt. Hiernach scheint Salzsäure wenigstens beim *p*-Chlorsalz geradezu schädlich zu wirken, was dagegen bei *p*-Bromdiazoniumrhodanid nicht der Fall ist. Dieses *p*-Bromsalz verwandelt sich, ganz analog dem *p*-Chlorsalz, sehr leicht in *p*-Rhodandiazoniumbromid.

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\cdot\cdot}{N} \cdot N \cdot SCN \longrightarrow SCN \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\cdot\cdot}{N} \cdot Br$$

Damit ist also auch der Austausch des in *p*-Stellung befindlichen Broms gegen Rhodan festgestellt worden.

Dass auch das Jod mit Rhodan seinen Platz wechseln wird, ist zwar sehr wahrscheinlich, doch konnte diese Thatsache, abgesehen von anderen experimentellen Schwierigkeiten, auch deshalb nicht festgestellt werden, weil das durch Umlagerung zu erwartende Rhodandiazoniumjodid höchst unbeständig bezw. kaum isolirbar sein würde, gemäss den im Würzburger Laboratorium angestellten Versuchen über die Eigenschaften der Diazoniumjodide.

Orthochlor-Diazoniumrhodanid lagert sich ebenfalls, freilich viel weniger glatt als das Parasalz, in Orthorhodan-Diazoniumchlorid um. Dagegen ist Metachlor-Diazoniumrhodanid zu Folge zahlreicher, bisher angestellter Versuche, trotz seiner starken Zersetzlichkeit, nicht der Atomwanderung zugänglich.

Es besteht also auch bei dieser neuen Reaction eine Uebereinstimmung zwischen Ortho- und Para-Derivaten und ein Gegensatz zu den Meta-Derivaten. Ortho- und Para-Halogene werden gegen Rhodan ausgewechselt, Meta-Halogene höchst wahrscheinlich nicht.

Wie sich aus dem Vorstehenden ergiebt, wird die Stabilität bezw. Explosibilität halogenisirter Diazoniumrhodanide nicht, wie früher vermuthet wurde, in allen Fällen durch die Umlagerungstendenz in rhodanirte Diazoniumhaloïde bedingt. Denn auch das Metachlor-Rhodanid ist trotz seiner Unfähigkeit, sich umzulagern, dennoch unter gewissen Bedingungen höchst explosiv. Jedoch hat sich bestätigt, dass die umgelagerten Rhodan-Diazoniumhaloïde umgekehrt zu den stabilsten Diazoniumsalzen gehören.

Bei di- und tri-halogenisirten Diazoniumrhodaniden compliciren sich die Verhältnisse bei der Atomwanderung. In dieser Hinsicht wurde am genauesten das symmetrische Tribrom-diazoniumrhodanid, $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot SCN$, untersucht. Die Umwandlung des isolirten, thea Salzes, dargestellt aus den molekularen Mengen von Tribrom-diazoniumsulfat und Rhodankalium, tritt sehr leicht und rapid ein, ver-

[1]) Diese Berichte 29, 951.

läuft aber insofern nicht glatt und einheitlich, als aus $Br_3C_6H_2 . N_2 . SCN$ durch Berührung mit kaltem Alkohol höchstens in geringer Menge das zu erwartende einfachste Umlagerungsproduct, das Salz $(SCN)Br_2C_6H_2 . N_2 . Br$, entsteht. Es entstehen vielmehr einerseits kaum lösliche gelbe Salze, die anscheinend Gemische von Diazoniumrhodaniden sind, welche auch im Kern partiell an Stelle von Brom den Rhodanrest enthalten, andererseits entsteht zum Theil Tribrom-diazoniumbromid, welches gelöst bleibt und dann mit Aether ausgeschieden, schon äusserlich an seiner ausserordentlichen Explosibilität kenntlich ist.

Die sich hierbei abspielenden Vorgänge dürften folgendermaassen zu deuten sein. Zuerst erfolgt wirklich gemäss obiger Gleichung die einfache Umlagerung

Tribrom-diazoniumrhodanid — Dibromrhodan-diazoniumbromid

$$Br_3C_6H_2 . N_2 . SCN \rightarrow (SCN)Br_2C_6H_2 . N_2 . Br$$

aber nur bei einem Theil des Salzes; das gebildete Dibromrhodanbromid wird sich nun mit unverändertem Tribrom-Rhodanid theilweise zu unlöslichem Dibromrhodan-Rhodanid und löslichem Tribrom-bromid umsetzen:

$$\begin{matrix} SCN \\ Br_2 \end{matrix}\!>\!C_6H_2 . N_2 . Br + Br_3C_6H_2 . N_2 . SCN$$

$$= \begin{matrix} Br_2 \\ SCN \end{matrix}\!>\!C_6H_2 . N_2 . SCN + Br_3C_6H_2 . N_2 . Br.$$

Arbeitet man dagegen gleich von Anfang an mit viel überschüssigem Rhodankalium, ohne vorher das rothe Salz isolirt zu haben, so wandern, bei richtig eingehaltenen Bedingungen fast vollkommen, an Stelle der drei Bromatome drei Rhodangruppen in den Benzolkern. Es entsteht im Wesentlichen als Endproduct der Atomwanderung Trirhodan-Diazoniumrhodanid, $(SCN)_3 . C_6H_2 . N_2 . SCN$, das nur noch durch geringe Mengen bromhaltigen, unvollständig umgelagerten Salzes verunreinigt ist. Das Trirhodan-Rhodanid ist ein durch fast vollständige Unlöslichkeit ausgezeichnetes Salz, das aber im Uebrigen alle Eigenschaften der Diazoniumkörper besitzt.

Die Leichtigkeit, mit der alle drei Bromatome des Tribromdiazoniumsalzes durch Rhodan sogar in wässriger Lösung ersetzt werden, zeigt, dass auch hier, wie beim Austausch gegen Chlor, die Atomwanderung mit zunehmender Zahl der Halogenatome beschleunigt wird.

Aber auch hier scheint der leichte Austausch des Rhodans mit den im Benzolkern befindlichen Halogenen nur den Diazoniumsalzen zuzukommen; denn im Gegensatz zu den sehr reactionsfähigen Salzen des Tribromdiazoniums reagirt z. B. Tribromanilin in keiner Weise mit Rhodankalium.

Ueberhaupt weist die Atomwanderung zwischen Rhodan und Halogen in jeder Weise so weitgehende Analogie zu der von Hantzsch

mit Schleising und Jaeger [1]) studirten Umlagerung mehrfach bromirter Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide auf, dass auf die daselbst bereits gezogene Parallele nur verwiesen zu werden braucht.

## Experimentelles.

Von den Ausgangsproducten zur Darstellung der halogenisirten Diazoniumrhodanide muss nicht nur das entsprechende Diazoniumchlorid, sondern, wenigstens in einigen Fällen, auch das Rhodankalium völlig rein sein. Es hat sich nun gerade im Verlaufe dieser Untersuchung herausgestellt, dass auch das reinste Rhodankalium des Handels verschiedener Herkunft stets mit mehr oder minder erheblichen Mengen von Rhodanammonium verunreinigt ist. Man muss daher letzteres zur Reinigung ein bis zweimal aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiren, bis mit Nessler'schem Reagens keine Ammoniakreaction mehr entsteht.

Dieses reine Rhodankalium wurde zu der Reaction mit *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazoniumsalzen verwendet. Auch bei Tribrom-diazoniumsalzen ist dies theilweise geschehen. Die Versuche mit den übrigen Salzen sind älteren Datums, also mit etwas unreinem Rhodankalium ausgeführt worden und sollen später nochmals controllirt werden.

Da die monohalogenisirten Diazoniumrhodanide wegen ihrer Hygroskopicität und Zersetzlichkeit bezw. Explosibilität wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht analysirbar sind, kann ich mich nur auf eine kurze Beschreibung dieser Salze beschränken.

*p*-Chlordiazoniumrhodanid, $ClC_6H_4.N_2.SCN$. Für dieses bereits früher beschriebene Salz haben sich einige Abweichungen von den früher erhaltenen Resultaten ergeben. Ob dies von der Beschaffenheit des *p*-Chlordiazoniumchlorids (das früher vielleicht nicht ganz neutral, sondern noch mit etwas saurem Salz verunreinigt war) oder, was wahrscheinlicher ist, von der Verunreinigung des Rhodankaliums mit Rhodanammonium herrührte, darüber muss eine spätere Untersuchung Aufschluss geben. Jedenfalls aber dürfte das früher beschriebene Salz bereits reichliche Mengen des durch Umlagerung entstandenen isomeren Rhodandiazoniumchlorids enthalten haben.

Relativ reinstes *p*-Chlordiazoniumrhodanid lässt sich folgendermaassen darstellen:

2 ccm einer absolut alkoholischen Lösung von 0.8 g neutralem *p*-Chlordiazoniumchlorid [2]) wurden bei —8° mit einer gut mit Eis gekühlten Lösung von genau 0.443 g Rhodankalium in 15 ccm absol.

[1]) Diese Berichte 30, 2334. [2]) Diese Berichte 30, 1151.

Alkohol versetzt, welch' letztere sich durch Kochen bereiten lässt, ohne alsdann beim Abkühlen festes Salz auszuscheiden. Das sofort in fast quantitativer Menge ausgefallene Kaliumchlorid wurde durch Filtration an der Pumpe in einen im Kältegemisch befindlichen trocknen Kolben entfernt, hierauf das Filtrat in ein grösseres, mit Kältemischung umgebenes Becherglas gegossen und so lange mit absolutem Aether versetzt, bis eine weitere Fällung nicht mehr auftrat. Das so erhaltene *p*-Chlordiazoniumrhodanid ist nahezu rein. Denn obgleich es nicht getrocknet und quantitativ analysirt werden konnte, wurde wenigstens constatirt, dass es nur Spuren von ionisirtem Chlor enthielt. Denn eine quantitative Untersuchung des durch Silbernitrat in der wässrigen Lösung erhaltenen Niederschlages ergab, dass derselbe aus 98.84 pCt. Silberrhodanid und 1.16 pCt. Silberchlorid bestand.

Chlordiazoniumrhodanid bildet eine anscheinend amorphe Masse und ist nicht nur äusserst leicht löslich in Wasser, sondern, im Gegensatz zu meiner früheren Angabe, auch in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich; ferner giebt dieses fast reine Rhodanid in absolut alkoholischer Lösung durch Versetzen mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure starke Gasentwickelung und wird alsdann nicht, wie dies früher für das unreine Salz angegeben war, durch Zusatz von Aether vollständig als Chlorid gefällt; der so erhaltene Niederschlag zeigte vielmehr noch starke Rhodanreaction.

### *p*-Rhodan-Diazoniumchlorid, $SCN.C_6H_4.N_2.Cl$.

Dieses schon früher beschriebene Salz lässt sich am besten folgendermaassen direct unter Benutzung der Atomwanderung darstellen: Die quantitativen Mengen von neutralem Chlordiazoniumchlorid und Kaliumrhodanid werden in absolut alkoholischer Lösung bei 0° vermischt und vom ausgefällten Chlorkalium abfiltrirt, aber nicht im Kältegemisch, sondern bei gewöhnlicher Temperatur. Nach ungefähr 5 Minuten langem Stehen bei etwa 18° wird unbeschadet der stets wahrnehmbaren Gasentwickelung gewöhnlicher Aether hinzugefügt, wobei sich unter zunehmender Gasentwickelung das schon fast vollkommen umgelagerte Salz nach und nach absetzt.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct filtrirt, in gewöhnlichem Alkohol durch gutes Rühren und langsames Erwärmen auf etwa 30° gelöst, wieder filtrirt und mit gewöhnlichem Aether gefällt. Dieses nunmehr reine Salz ist fast ganz weiss, zeigt schönen Perlmutterglanz, löst sich vollkommen klar und farblos in Wasser und giebt keine Spur von Rhodanreaction. Aus 0.98 g $ClC_6H_4.N_2.Cl$ wurden 0.6 g rohes und 0.4 g reines Salz erhalten, was einer Ausbeute von 36 pCt. entspricht.

*p*-Brom-Diazoniumrhodanid. Dieses bisher noch nicht beschriebene Salz lässt sich fast genau so wie das entsprechende Chlorrhodanid gewinnen.

Zu 7 ccm einer im Kältegemisch gekühlten, absolut alkoholischen Lösung von 0.79 g *p*-Brom-diazoniumchlorid wurde eine auf 0° abgekühlte Lösung von 0.35 g Kaliumrhodanid in 12.5 ccm absol. Alkohol hinzugefügt und im Uebrigen in oben beschriebener Weise weiter verfahren. Durch Zusatz des absoluten Aethers setzte sich an den Wänden des Gefässes eine röthlich-harzige Masse ab, die erst durch Rühren mittels Glasstab fest und gelb wurde. Dieses Salz ist sehr schwer löslich nicht nur in absolutem, sondern auch in gewöhnlichem Alkohol, aber doch äusserst hygroskopisch, sodass es wegen seines Feuchtigkeitsgehaltes auch nach dem Streichen auf Thon bisher nicht getrocknet bezw. zur Explosion gebracht werden konnte. Frisch dargestellt löst es sich in Wasser leicht und völlig klar und giebt äusserst starke Rhodanreaction. An der Luft zersetzt es sich sehr schnell, wird dunkler und löst sich alsdann nicht mehr klar in Wasser.

*p*-Rhodan-Diazoniumbromid, $CNS.C_6H_4.N_2.Br$.

Dieses neue Salz lässt sich wie folgt aus dem isomeren *p*-Brom-Rhodanid erhalten: Wird das in der oben beschriebenen Weise im Kältegemisch erhaltene *p*-Brom-Diazoniumrhodanid mit gewöhnlichem Alkohol in der nachher bezeichneten Weise ausgelaugt, so wird beim Versetzen des Filtrates mit gewöhnlichem Aether das umgelagerte Salz fast vollkommen rein erhalten, denn es gab selbst in concentrirtester wässriger Lösung nur noch schwache Rhodanreaction. Hierbei wurden aus 0.97 g $BrC_6H_4.N_2.Cl$ 0.44 g $SCN.C_6H_4.N_2.Br$ erhalten, was einer Ausbeute von 41 pCt. entspricht. Weit bequemer erhält man es jedoch, wenn man das so unbeständige Bromdiazoniumrhodanid überhaupt nicht isolirt. Man braucht nur die ursprüngliche, bei 0° aus Bromdiazoniumchlorid und Rhodankalium erhaltene, absolut alkoholische Lösung des *p*-Bromdiazoniumrhodanids nicht im Kältegemisch, sondern bei gewöhnlicher Temperatur vom gleichzeitig ausgefallenen Kaliumchlorid abzufiltriren und ungefähr 8—10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Alsdann wird durch gewöhnlichen Aether bereits in grossen Mengen das umgelagerte Salz ausgeschieden, das nur noch mit geringen Mengen Rhodanid verunreinigt ist.

Zur vollständigen Reinigung wurde das Salz wiederholt (mindestens 4-mal) mit je etwa 15 ccm gewöhnlichem Alkohol unter gutem Verrühren langsam bis auf 30° erwärmt und dann das Ganze decantirt und filtrirt. Sofortiger Zusatz von gewöhnlichem Aether zu jedem Filtrat erzeugte dann eine Fällung des reinen Salzes, das

keine Rhodanreaction mehr gab. Es wurde auf diese Weise aus 0.923 g $BrC_6H_4.N_2.Cl$ 0.48 g reines Rhodandiazoniumbromid erhalten, was einer Ausbeute von 47.5 pCt. entspricht.

Während freie Salzsäure in der Chlorreihe ungünstig wirkt, ist dieselbe der Umlagerung des *p*-Bromsalzes unter folgenden Bedingungen günstig:

Das in einem nicht gekühlten Kolben abgesaugte Filtrat aus den wieder auf etwa 0° abgekühlten, absolut alkoholischen Lösungen von Bromdiazoniumchlorid und Kaliumrhodanid wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt und dann nach einigen Minuten mit gewöhnlichem Aether gefällt. Das hierbei ausgeschiedene, hellgelbe Salz war besonders schön krystallisirt und gab in verdünnter wässriger Lösung nur noch schwache Rhodanreaction. Ausgehend von 0.97 g $BrC_6H_4.N_2.Cl$ wurden 0.77 g dieses noch nicht ganz reinen Salzes erhalten.

Nachdem das Salz genau in der oben angegebenen Weise durch Auslaugen mit gewöhnlichem Alkohol gereinigt war, erwies es sich, der Analyse zu Folge, als vollkommen reines *p*-Rhodanbenzoldiazoniumbromid.

$CNS.C_6H_4.N_2.Br$. Ber. Br 33.06, S 13.22.
Gef. » 33.06, » 13.16.

Das *p*-Rhodandiazoniumbromid ist fast vollkommen weiss, besitzt kaum einen Stich in's Gelbliche und bildet somit in Bezug auf Farbe eine Ausnahme von allen bisher bekannten, intensiv gelben Diazoniumbromiden. Seine wässrige Lösung ist vollkommen klar und farblos und giebt auch bei stärkster Concentration keine Spur einer Rhodanreaction. Es ist schwer löslich auch in gewöhnlichem Alkohol und im Exsiccator sehr beständig. Gegen 94° explodirt es mit ungeheurer Heftigkeit; jedoch scheint der Explosionspunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens und anderen Nebenumständen etwas abzuhängen, da Salze von verschiedener Darstellung bisweilen erst bei 97°, ja sogar einmal erst bei 104° detonirten.

*p*-Joddiazoniumrhodanid konnte aus dem Gemische der kalten, absolut alkoholischen Lösung des *p*-Joddiazoniumchlorids und des Rhodankaliums nach Abfiltriren des Kaliumchlorids durch absoluten Aether nicht gefällt werden, da die Lösung, wegen der grossen Schwerlöslichkeit des *p*-Joddiazoniumchlorids, zu verdünnt war.

*o*-Chlordiazoniumrhodanid wurde nach der für die *p*-Salze ausgearbeiteten Methode im Kältegemisch als ein dunkelgelbes Salz isolirt, das schon bei 46° explodirte. Als es zum Zweck der Analyse noch einmal mit absolutem Aether ausgewachen worden war, explodirte es sogar spontan beim Herabnehmen vom Filter mit furchtbarer Heftigkeit. Im Gegensatz zu dem *p*-Salz zersetzt es sich mit Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stürmisch unter Erwärmen.

Wurde das Salz in sehr kalten absoluten Alkohol, der mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt war, gebracht, so löste es sich ohne starke Gasentwickelung. Durch Fällen mit absolutem Aether wurde ein weisses Salz erhalten, das nur noch schwach die Rhodanreaction zeigte und einen Explosionspunkt von 105° hatte, also zweifellos das umgelagerte *o*-Rhodandiazoniumchlorid repräsentirte. Doch war die Ausbeute sehr gering.

*m*-Chlordiazoniumrhodanid auf analoge Weise, ebenfalls am besten im Kältegemisch erhältlich, bildet sehr deutlich ausgebildete, schöne, gelbe Nadeln von ähnlichen Eigenschaften, wie das *o*-Salz. An der Luft war es in Folge seines Wassergehaltes selbst durch Pressen nicht zur Explosion zu bringen, dagegen explodirten 0.05 g des für die Analyse bestimmten Salzes im verschlossenen Trockengläschen nach einigen Minuten von selbst mit pistolenschussartigem Knall, das Gläschen vollkommen zertrümmernd. Beim Aufbewahren im Exsiccator von braunem Glas, war es nach kurzer Zeit verschwunden und dafür der Exsiccator mit Dämpfen angefüllt. Dass durch Umlagerung das *m*-Rhodandiazoniumchlorid nicht zu erhalten war, wurde bereits im allgemeinen Theil bemerkt. Diese negativen Versuche sollen nicht erst beschrieben werden.

3,5-Dibrom-*p*-toluoldiazoniumrhodanid, ($CH_3 : Br : Br = 1 : 3 : 5$), wird aus dem entsprechenden Diazoniumsulfat gewonnen. Letzteres erhält man, wenn 2 g Dibromparatoluidin (vom Schmp. 73°) in 20 g absolutem Alkohol aufgelöst, hierauf portionsweise und immer unter gutem Rühren 4 g concentrirte Schwefelsäure und alsdann bei ungefähr 30° 3 g Amylnitrit langsam hinzugefügt werden. Alsdann fällt durch Hinzugabe von Aether das schwach rosa gefärbte Diazoniumsulfat aus. Aus dessen concentrirt wässriger Lösung wird mit wässrigem Rhodankalium das Rhodanid sofort ganz glatt und normal in Gestalt einer orangen Krystallmasse gefällt.

Sehr eigenthümlich ist jedoch eine explosionsartige Ausscheidung aus etwas verdünnterer Lösung. Wird z. B. 1 g Diazoniumsulfat in 10 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 0.2 g Rhodankalium in 6 ccm Wasser versetzt, so bleibt diese verdünntere Lösung zuerst klar; bald aber ist ein schwacher Knall hörbar und gleichzeitig das gelblich-rothe Salz plötzlich und total ausgefallen.

Für gewöhnlich wurde einer Lösung von 1.5 g Diazoniumsulfat in 4 ccm Wasser eine Lösung von 0.39 g Rhodankalium (molekulare Menge) in 2 ccm Wasser hinzugefügt. Das sofort ausgefallene, orangefarbene Rhodanid löste sich nach dem Absaugen in Wasser nur schwer und hinterliess dabei Spuren eines weissen Rückstandes. Die wässrige Lösung giebt mit alkalischem $\beta$-Naphtol deutlich Kuppelung, mit Eisenchlorid intensive Rhodanreaction und entwickelt beim Stehen

viel Cyanwasserstoffsäure. Beim Erwärmen explodirt das Salz nicht, sondern zersetzt sich ruhig zwischen 40 und 50°, wohl aber explodirt es auf Thon gepresst mit grosser Heftigkeit.

Die wässrige Lösung des frisch dargestellten Rhodanids enthielt zu Folge Analyse schon eine Spur eines durch Umlagerung erzeugten Salzes, denn der durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag enthielt rund 99 pCt. AgSCN und 1 pCt. AgBr.

Im Exsiccator verlor das Salz anfangs stark, später sehr wenig an Gewicht; nach etwa 5 Tagen war es in Wasser fast unlöslich geworden und gab kaum noch die Rhodanreaction. Jedenfalls findet also schon im festen Zustande bereits die in der Einleitung besprochene Atomwanderung statt. An der Luft scheint diese Umwandlung sich noch schneller zu vollziehen, besonders bei öfterem Umschaufeln des auf dem Thonteller befindlichen Salzes, anscheinend also unter begünstigendem Einflusse des Lichtes.

Mit wenig Alkohol von gewöhnlicher Temperatur übergossen, entwickelt es unter starker Erwärmung und Aldehydbildung stürmisch Stickstoff und liefert hierbei das 3,5-Dibromtoluol, aber nicht in quantitativer Ausbeute. Denn das aus 3 g Diazoniumsulfat gefällte Rhodanid lieferte hierbei durch Destillation mit Wasserdämpfen nur 0.75 g eines Halogenbenzols vom Schmp. 35—39°. Dasselbe enthielt sogar noch etwas Schwefel, wurde aber durch Umkrystallisiren aus Alkohol schwefelfrei und schmolz dann gegen 39°, wie symmetrisches Dibromtoluol. Die Bildung von erheblichen Mengen schwefelhaltiger Producte von braunem Aussehen, die bei der Wasserdampfdestillation zum grössten Theil zurückbleiben, deutet darauf hin, dass durch den bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügten Alkohol bereits ein Theil des Brom-Diazoniumrhodanids in Rhodan-Diazoniumsalz eingelagert worden war, ehe die typische Zersetzung eintrat. — Diese Atomwanderung lässt sich jedoch, wie zu erwarten, besser bei Berührung mit Alkohol in der Kälte verfolgen und führte in der That zu zwei verschiedenen Salzen. — Zu diesem Zweck wurde das Rhodanid mit gewöhnlichem Alkohol bei Temperatur des Kältegemisches ungefähr $^3/_4$ Stunden verrührt, wobei eine geringe, aber continuirliche Gasentwickelung nicht zu vermeiden war. Der in grossen Mengen gebliebene Rückstand wurde hierauf filtrirt, von Neuem mit gewöhnlichem Alkohol aufgenommen und die hierbei auftretende starke Gasentwickelung durch zeitweises Kühlen eingedämmt.

Das eine Umlagerungsproduct, welches sich hierbei als intensiv gelber Körper abgeschieden hatte, explodirte bei 58° und zeigte, nach den weiter unten mitgetheilten Erfahrungen in der Tribromreihe, alle Eigenschaften eines rhodanirten Rhodanids, vielleicht von der Formel $\begin{matrix}\mathrm{Br}\\ \mathrm{SCN}\end{matrix}\!\!>\!C_6H_2(CH_3).N_2.SCN$. Denn es ist sogar in Wasser nur spuren-

weise löslich und kuppelte zwar deutlich mit β-Naphtol, liess aber erst beim längeren Stehen mit Wasser die Rhodanreaction entstehen.

Das zweite Umlagerungsproduct wurde aus dem Filtrat des eben besprochenen, unlöslichen Rhodanids durch Fällen mittels Aether, freilich nur in geringen Mengen (etwa 0.2 g aus 2 g Diazoniumsulfat) in der Form von intensiv gelben Kryställchen erhalten. Dieselben lösten sich in Wasser sehr leicht bis auf eine sehr schwache Trübung verpufften schwach bei 94°, gaben keine Spur von Rhodanreaction, sondern enthielten nur dissociirbares Brom, waren also ein Bromid.

Die Menge des ionisirten Broms betrug 21.2 pCt. Ob das Salz im Wesentlichen aus Bromrhodandiazoniumbromid, $(SCN)C_6H_2Br.(CH_3)N_2.Br$ (Dissoc. Brom ber. 23.88), oder aus Dibromdiazoniumbromid, $Br_2C_6H_2(CH_3).N_2.Br$ (Dissoc. Brom ber. 22.4) bestand, wurde noch nicht entschieden.

Es genügt, durch Existenz dieses Bromids auch hier das Verschwinden des dissociirbaren Rhodans und dessen Ersatz durch Brom, also damit die Atomwanderung, nachgewiesen zu haben.

Durch überschüssige Rhodankaliumlösung wird das Dibromtoluolsalz im Gegensatz zum sogleich zu beschreibenden Tribrombenzolsalz nur schwierig verändert.

Das 2,4-Dibromdiazoniumrhodanid (aus gewöhnlichem 2,4-Dibromanilin) ist weitaus explosibler, als das Dibromtoluoldiazoniumrhodanid und wurde deshalb vorläufig nicht weiter untersucht.

### Rhodanide aus Tribromdiazoniumsalzen.

#### 1. Producte aus gleichmolekularen Mengen von Tribromdiazoniumsulfat und Rhodankalium.

Tribromdiazoniumrhodanid, $Br_3C_6H_2.N_2.SCN$, wurde wegen der Explosibilität des Tribrom-diazoniumbromids am bequemsten aus dem sehr beständigen Sulfat gewonnen. Zur Darstellung dieses Sulfates wurden 5 g sym. Tribromanilin mit 50 g Alkohol gut vermischt und langsam und immer unter gutem Rühren erst mit 10 g concentrirter Schwefelsäure und bei ungefähr 30° mit 4 g Amylnitrit portionsweise versetzt. Nach längerem Rühren wird zuerst alles gelöst, dann das weisse Diazoniumsulfat von selbst ausgeschieden und der Rest durch Hinzufügen von Aether fast quantitativ gefällt.

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Tribromdiazoniumsulfat und Rhodankalium erhält man auch bei Anwesenheit von überschüssigem Rhodankalium stets zuerst das blutrothe, äusserst explosible Tribromrhodanid, ausser wenn man in sehr verdünnten Lösungen arbeitet, denn in diesem Falle entsteht aus später zu besprechenden Gründen das umgewandelte gelbe Salz. Mischt man ferner die etwas concentrirten Lösungen auf's Geradewohl, so explodirt bisweilen das

rothe Salz bereits im Augenblicke des Ausscheidens in der Lösung, zwar gefahrlos, aber unter heftigem Krachen und Aufspritzen. Um dies zu vermeiden und verhältnissmässig reinstes Tribromrhodanid zu isoliren, haben sich die folgenden Grenzen der Concentration als günstig erwiesen. Zu einer in einem Schälchen befindlichen eiskalten Lösung von 1 g Tribromdiazoniumsulfat in 4—10 ccm Wasser wird die molekulare Menge von 0.22 g Rhodankalium, ebenfalls in 4—10 ccm kaltem Wasser gelöst, hinzugefügt. Das sofort in rothen Nadeln gefällte Salz lässt sich wegen seiner beispiellosen Explosibilität nicht analysiren, ja in trocknem Zustande kaum bearbeiten. Es lässt sich bei einiger Uebung in kleinen Mengen (aus 1 oder 2 g Diazoniumsulfat) bei sehr langsam wirkender Saugpumpe zwar filtriren und durch Auswaschen mit wenig Eiswasser von der Mutterlauge trennen, hält sich aber unter diesen Umständen nur, so lange es noch sichtbar feucht ist. Wenn man es vollkommen absaugt, so explodirt es, jedenfalls durch den Luftzug der Pumpe, schon auf dem Filter ausnahmslos. Dagegen ist das noch feucht auf Thon gebrachte Salz bisher weder an der Luft, noch im Exsiccator von selbst explodirt, wohl aber geschah dies oft bei der leisesten Berührung mit einem Silberspatel mit enormer Heftigkeit.

Die typische intramolekulare Atomwanderung tritt hier ganz besonders deutlich sichtbar ein. Denn das trockne rothe Salz wird von der Oberfläche aus ziemlich rasch gelb. Die unteren Parthien bleiben allerdings auffallend lange roth und werden erst durch äusserst vorsichtiges Umwenden, anscheinend durch Berührung mit dem Lichte, umgelagert.

Das noch feuchte rothe Salz löst sich in viel Wasser zu einer arblosen, aber stets etwas trübe bleibenden Flüssigkeit, in der weisse Flöckchen eines durch Umlagerung erzeugten, so gut wie unlöslichen Salzes suspendirt sind. Die Lösung giebt starke Rhodanreaction und mit alkalischem $\beta$-Naphtol eine braunrothe Färbung, zersetzt sich aber ziemlich rasch unter Bildung von Blausäure.

Bei der Unmöglichkeit einer directen Analyse wurde wenigstens gezeigt, dass in dem primären Salze noch alle drei Bromatome im Benzolkern vorhanden sind. Denn beim Uebergiessen des frisch dargestellten und eben nach Vorschrift nur abgesaugten Salzes mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich unter heftiger Stickstoff- und Aldehyd-Entwickelung zum Theil Tribrombenzol, das nach Destilliren im Dampfstrom und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 119—120° schmolz. Während der Berührung mit Alkohol lässt sich allerdings der Eintritt der Atomumlagerung niemals ganz vermeiden, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass das Tribrombenzol stets von erheblichen Mengen rhodanirter Benzole hartnäckig verunreinigt wird, die aber, weil viel schwerer mit

Wasserdämpfen flüchtig, beim Destilliren anfangs grossentheils zurückbleiben.

Die Atomwanderung überwiegt jedoch dann die Zersetzung, wenn man das Salz mit Alkohol bei sehr tiefer Temperatur in Berührung lässt, wie der folgende Versuch zeigt.

Das aus 1 g Tribromsulfat dargestellte, abfiltrirte, noch feuchte Rhodanid wurde mit etwa 50 ccm absolutem Alkohol, die in einem Schälchen im Kältegemisch standen, gut verrührt, bis das Ganze etwa nach 20 Minuten gelb geworden war. Das dabei sich ausscheidende, kaum in Wasser lösliche, gelbe Product giebt erst nach längerem Stehen in Wasser die Rhodanreaction und dürfte vielleicht im Wesentlichen aus dem Salze $Br_2 . (SCN) . C_6H_2 . N_2 . SCN$ bestehen.

Das Filtrat des unlöslichen Productes enthielt in grösseren Mengen Tribromdiazoniumbromid, welches bei verschiedenen Versuchen mit wechselnden Mengen rhodanirter Bromide verunreinigt war. Denn durch Aether wurden Salzgemische gefällt, die zwar nie Rhodanreaction gaben, sondern nur dissociirbares Brom enthielten, aber stets einen wechselnden Explosionspunkt und Schwefelgehalt zeigten. Drei auf diese Weise direct mit Aether gefällte Salze von verschiedener Darstellung enthielten ionisirtes Brom: 18.02, 18.37, 18.49 pCt. dabei war aber stets noch eine nicht unerhebliche Menge Schwefel vorhanden, z. B. in einer Probe 3.05 pCt. (ber. für $(SCN) . Br_2 . C_6H_2 . N_2 . Br$ 7.05 pCt.). Durch nochmaliges Lösen der vereinigten Portionen in gewöhnlichem Alkohol und Fällen mit Aether ging der Schwefelgehalt des ausgeschiedenen Salzes auf 1.45 pCt. zurück; das Salz stellte alsdann ein nicht sehr stark verunreinigtes Tribromdiazoniumbromid dar.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Br_3C_6H_2 . N_2 . Br.$ | Ber. | Ionisirtes Br | 18.96. | Gesammtes Br | 75.83. |
| | Gef. | » | 17.82. | » | 74.16. |

Da das Tribromdiazoniumbromid äusserst explosiv ist, kann bei der Darstellung dieser Salze nicht vorsichtig genug verfahren werden. Etwa 0.2 g explodirten einmal bei leisester Berührung noch auf dem Trichter so heftig, dass derselbe, sowie die Saugplatte völlig zersplittert wurde.

### 2. Producte aus Tribromdiazoniumsulfat und überschüssigem Rhodankalium.

#### Trirhodandiazoniumrhodanid, $(SCN)_3C_6H_2 . N_2 . SCN$.

Dieses Endproduct der Atomwanderung lässt sich sehr gut erhalten, wenn man zu einer im Porcellanschälchen befindlichen Lösung von 1 g Tribromsulfat in 10 ccm eiskalten Wassers eine solche von 1.1—1.3 g (die fünf- oder sechs-fache Menge) Rhodankalium in 10 ccm Wassers, ebenfalls bei etwa 0° hinzufügt und alsdann, nach

dem Ausfallen des rothen Tribromrhodanids, die gesammte Mischung sofort mit 40 ccm gewöhnlichem, im Kältegemisch befindlichem Alkohol verrührt. Hierdurch wird in ungefähr einer Minute das ursprüngliche, rothe, äusserst explosive Rhodanid vollständig in das neue, gelbe, nicht mehr explosive Salz übergeführt.

Zur Reinigung wird das Salz sammt der Mutterlauge in viel Wasser gegossen, dann filtrirt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Sulfatreaction in einem gehärteten Filter an der Pumpe schwach abgesaugt, hierauf mit Alkohol und schliesslich mit Aether sehr gut nachgewaschen und endlich im Exsiccator getrocknet. Reinigen lässt sich das einmal ausgefällte Salz nicht mehr; es musste daher stets direct analysirt werden, wobei es sich fast immer noch als etwas bromhaltig erwies.

Bei der Analyse wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat zuerst das etwa vorhandene Brom, sodann im Filtrat der Gesammtschwefel bestimmt. Weil die Substanz im engen Glasröhrchen leicht bei Berührung mit concentrirter Salpetersäure explodirte, wurde sie, ebenso wie die vorher angegebenen explosiven Salze in einem weiten Röhrchen unpulverisirt eingefüllt, und das Ganze in das Einschmelzrohr, auf dessen Boden ein etwa 2 cm langes, breiteres und offenes Glasrohr stand, eingeführt. Das Einschmelzrohr wurde dann nach Verschluss, unter Umhüllen mit einem Tuch mit der Säure in Berührung gebracht. Auch beim Mischen der an allen Objecten leicht anhaftenden Substanz mit Kupferoxyd muss vorsichtig verfahren werden, denn obgleich das Salz niemals direct explodirt, verpuffte es doch einmal beim Verreiben mit Kupferoxyd.

Die Analyse des mit Alkohol unter 0° umgelagerten Salzes ergab

$(SCN)_3C_6H_2.N_2.(SCN)$. Ber. N 25.14, S 38.32.
Gef. » 24.44, » 37.82.

Diese Substanz enthielt noch 2.4 pCt. Brom, wodurch sich das Deficit beim Schwefel und beim Stickstoff erklärt.

Am zweckmässigsten und einfachsten ist es jedoch, die Darstellung dieses Salzes bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen. Zu diesem Zweck wird genau in der oben angegebenen Weise gearbeitet, nur, dass anstatt kalten Alkohols, ein solcher von gewöhnlicher Temperatur angewendet wird. Die Umwandlung des rothen Salzes in das gelbe erfolgt alsdann in einigen Augenblicken ohne merkbare Stickstoffentwickelung. Das so präparirte und sehr oft nach diesem Verfahren dargestellte Salz explodirte, wie das obige, bei 79 oder 80° und zwar unter starker Detonation. Aus 1 g Tribromsulfat wurde 0.6 g Trirhodanrhodanid, also eine Ausbeute von 78.95 pCt. erhalten. Das nach dieser Methode dargestellte Salz enthielt ebenfalls fast stets reichlich 2 pCt. Brom; so wurden z. B. 2.24—2.12 pCt., ein anderes Mal sogar 2.54 pCt. Brom gefunden, dementsprechend war ein Schwefelgehalt von 37.2 pCt. (statt 38.32) vorhanden. Diese Verunreinigung durch ein bromhaltiges Salz liess sich bei der Un-

möglichkeit, das fast unlösliche Trirhodanrhodanid zu reinigen, trotz zahlloser Versuche nicht entfernen; auch liess sie sich bei der directen Bildung des gelben Salzes, trotz vieler Bemühungen, fast nie vermeiden. Nur ein einziges Mal wurde ein fast bromfreies Salz erhalten, da nur 0.01 pCt. Brom vorhanden waren. Alsdann stimmte auch der Schwefel sehr gut.

Ber. S 38.32, N 25.15.
Gef. » 38.57, » 24.23.

Wahrscheinlich wird das Salz völlig bromfrei nur unter gewissen, sehr subtilen Bedingungen während des Moments der intramolekularen Umlagerung, keinesfalls aber, wie vermuthet werden könnte, nur durch Anwendung eines recht grossen Ueberschusses, z. B. selbst von 10 Molekülen. Rhodankalium. Auch machte es keinen Unterschied, ob hierzu das gewöhnliche, etwas Rhodanammonium enthaltende oder das ganz reine Salz verwendet wurde.

Uebrigens bedeutet 2—2.5 pCt. Brom eine relativ geringe Verunreinigung, da selbst das bromärmste Salz, $Br(SCN)_2C_6H_2.N_2.SCN$, nicht weniger als 22.5 pCt. Br enthält.

Trirhodandiazoniumrhodanid bildet eine intensiv gelbe, amorphe Masse und ist nur spurenweise in Wasser löslich, sodass die Waschflüssigkeiten zwar deutlich kuppelten, aber nicht einmal die Rhodanreaction zeigten. Erst bei längerer Berührung des festen Salzes mit verdünnter Eisenchloridlösung trat mit zunehmender Intensität die blutrothe Farbe auf. Das Salz explodirt bei gewöhnlicher Temperatur niemals von selbst, dagegen verpufft es, wie schon erwähnt, mit starker Detonation bei 79 oder 80°. — Es ist gegen concentrirte Salzsäure selbst beim Erhitzen sehr beständig und indifferent, löst sich in concentrirter Salpetersäure klar auf und wird durch Wasser, theilweise verschmiert, wieder ausgefällt. Durch siedendes Wasser wird es unter Freiwerden von Rhodanwasserstoffsäure, durch Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Stickstoffentwickelung und durch Anilin sogar unter starker Detonation zersetzt. Beim Erwärmen mit Alkohol verhält es sich ähnlich, giebt aber eine dunkelbraune harzige Masse, aus der das zu erwartende Trirhodanbenzol nur schwer zu isoliren sein dürfte, da deren vorläufige Untersuchung nur Spuren eines krystallisirten Körpers ergaben.

Ein dem Trirhodandiazoniumrhodanid ähnlicher Körper entsteht auch beim einfachen Mischen der stark verdünnten, wässrigen Lösungen von Tribromdiazoniumsulfat mit überschüssigem Rhodankalium. Fügt man z. B. zu einer Lösung von 1.8 g (8 Molekülen) Rhodankalium in 30 ccm Wasser von 25° eine solche von 1 g Tribromsulfat in 30 ccm von ebenfalls 25°, so entsteht zuerst eine röthlich-braune Lösung, die in ungefähr 20 — 30 Secunden unter Entfärbung und Blausäureentwickelung das unlösliche Rhodanid abscheidet. Dieses gut mit

Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Salz enthielt aber zu Folge der Analyse nicht weniger als 5.72 pCt. Brom, war also noch viel unreiner, als das auf die obige Weise erhaltene Rhodanid. Es verpuffte auch nur schwach bei 75° und reagirte wohl lebhaft, aber ohne Detonation mit Anilin, verhielt sich aber im Uebrigen wie Trirhodanid. Will man das Salz bei gewöhnlicher Temperatur (18—20°) darstellen, so ist eine noch grössere Verdünnung der wässrigen Lösung rathsam.

Hrn. Professor Dr. A. Hantzsch statte ich hiermit meinen besten Dank ab für das Interesse und die Förderung, die er auch bei Fortführung dieser gemeinsam begonnenen Arbeit mir zu Theil werden liess.

## Berichtigung zur Abhandlung von J. H. Ransom: Ueber die Reduction von Aethyl-*o*-Nitrophenylcarbonat und über *o*-Oxyphenylurethan (S. 1055).

Durch ein bedauerliches Versehen der Druckerei ist in der oben genannten Abhandlung ein Theil in sinnentstellender Weise verschoben worden. Es gehören nämlich die Absätze auf S. 1065, Z. 5—21 v. o. (d. h. von den Worten: »Aber woher kommt das Benzenylaminophenol?« bis zu der Analysenangabe von »$C_{14}H_9NO_3$«), nicht an diese Stelle, sondern auf S. 1063, Z. 6 v. u. (d. h. vor den Absatz über »*o*-Methoxyphenyläthylurethan«).

Die Redaction.

## Berichtigungen.

Jahrgang **31**, Heft 6, S. 750, Z. 1 v. o. lies in der Ueberschrift: »**J. J. A. Wijs**« statt »J. J. A. Wys«.

Jahrgang **31**, Heft 6, S. 752, Z. 21 v. o. lies: »437« statt »435«.

Jahrgang **31**, Heft 6, S. 752, Z. 22 v. o. lies: »126.75« statt »124.75«.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

# Sitzung vom 23. Mai 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der stellvertretende Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. Mai 1898.

Der Vorsitzende legt Einladungen zu der vom 1. bis 4. Juni in Darmstadt tagenden Hauptversammlung des »Vereins Deutscher Chemiker« und zu der am 25. und 26. Mai stattfindenden »Feier des 25-jährigen Bestehens des Chemischen Laboratoriums Fresenius zu Wiesbaden« vor, welche an die Deutsche chemische Gesellschaft ergangen sind.

Der Vorsitzende gedenkt sodann der am 14. d. M. seitens zahlreicher Mitglieder der Gesellschaft unternommenen Excursion nach dem »Institut für Gährungsgewerbe«. Der Leiter des Instituts, Hr. Geh. Rath Prof. Dr. M. Delbrück, hatte die Deutsche chemische Gesellschaft eingeladen, das Institut zu besichtigen und dort gleichzeitig seinen, auf die Bitte des Vorstandes der Gesellschaft zugesagten, zusammenfassenden Vortrag:

**„Ueber die Fortschritte der Gährungschemie in den letzten Decennien“**

entgegenzunehmen. Die sehr gut, auch von auswärtigen Mitgliedern, besuchte Versammlung nahm zunächst mit grossem Interesse die zahlreichen, wissenschaftlichen und gährungstechnischen Einrichtungen und Anlagen des Instituts in Augenschein, wobei die Vorsteher der einzelnen Abtheilungen, die HH. Proff. Dr. v. Ekenbrecher, Dr. Lindner, Dr. Saare, Dr. Windisch und Dr. Wittelshöfer, sowie die HH. Dr. Hanow, Dr. Heinzelmann, Dr. Kusserow, Dr. Lange, Dr. Matthes, Dr. Remy, Dr. Schönfeld, Ingenieur Goslich und der Vorsteher des Instituts selbst in liebenswürdigster Weise die Führung übernahmen und werthvolle und lehrreiche Aufschlüsse über die Arbeiten ihrer Einzelgebiete gaben. In der Aula hielt hierauf Hr. Delbrück den angekündigten Vortrag, welcher demnächst in unseren »Berichten« im Druck erscheinen wird.

Der Vorsitzende der Deutschen chemischen Gesellschaft hob in seinem Dank für die höchst lehrreichen Darbietungen und Demonstrationen wie für den geistvollen und anregenden Vortrag die grossen Verdienste hervor, welche sich Hr. Delbrück nicht allein durch die wissenschaftliche Förderung der Gährungschemie und der Gährungsgewerbe, sondern namentlich auch dadurch erworben habe, dass er es mit grossem praktischem Geschick und unermüdlicher Ausdauer verstanden und erreicht habe, so zahlreiche, wissenschaftlichen Aufgaben sonst ferner stehende Kreise der landwirthschaftlichen und Gährungsgewerbe zu gemeinsamer Arbeit und zu gegenseitigem Nutzen dem grossen Zwecke dienstbar zu machen, dessen Verwirklichung in dem Institut für Gährungsgewerbe so erfolgreich angestrebt werde.

Gern folgte am späten Abend die Versammlung der freundlichen Einladung des Institutsvorstehers zu gemeinsamem Abendessen und noch genauerer Kenntnissnahme des »Lehrbräus« und »Bundesbräus«, wobei Hr. Wichelhaus den Dank für die nach jeder Richtung hin gastfreie Aufnahme dem Vorsteher und seinen bewährten Mitarbeitern aussprach.

---

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Roth, Dr. W., Breslau;
Neiman, H. S., New York;
Lemme, O., Berlin;
Sakownin, Dr. N., Bolchowskaja;
Schall, M., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Mayer, Rich., Invalidenstr. 142 III, Berlin N. (durch J. Pinnow und P. Kersting);
Davies, Samuel H., p. A. Rowntree & Co. Ltd., York (durch O. N. Witt und F. Tiemann);
Schaal, Franz, p. A. Blaudruckfabrik von Jos. Schaal, Trier (durch P. Julius und B. Beyer);
Tarugi, Dr. N., Assistent, Laborat. chim., Pisa (durch I. Traube und R. Schiff);
Reidemeister, Dr. C., Director der »Hernania«-Act.-Ges., Schönebeck a/E. (durch A. Stavenhagen und G. v. Knorre);
Riggs, Dr. L. W., Cornell Medical College, 414 East 26th Street, New York (durch R. A. Witthaus und E. Waller).

---

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

753. Roscoe-Schorlemmer's Ausführliches Lehrbuch der Chemie, von J. W. Brühl. 6. Bd. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. 4. Theil. Bearb. in Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschan. Braunschweig 1898.

927. Arnold, Carl, Anleitung zur qualitativen Analyse, zur toxicologisch- und medicinisch-chemischen Analyse. 4. Aufl. Hannover, Berlin 1898.

928. Obach, Eugene F. A., Cantor Lectures on Gutta Percha. London 1898.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: A. Pinner.

---

Auszug aus dem

## Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 20. Mai 1898.

Anwesend die HH. Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, Th. Diehl, E. Fischer, S. Gabriel, J. H. van 't Hoff, E. Jacobsen, G. Kraemer, H. Landolt, A. Pinner, C. Schotten, F. Tiemann, W. Will, O. N. Witt, das Mitglied des »Executiv-Comité's für die Errichtung eines Hofmann-Hauses«, Hr. C. A. Martius, der Syndicus der Gesellschaft, Hr. A. v. Simson, und der General-Secretär, Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 20: Der Vorstand beräth über den Entwurf der

Satzungen der Gesellschaft
in Firma
**Hofmann-Haus,**
Gesellschaft mit beschränkter Haftung,
in Berlin,

welcher von dem »Executiv-Comité für die Errichtung eines Hofmann-Hauses« vorgelegt ist, und ermächtigt das Präsidium, in der zur Gründung obiger Gesellschaft einzuberufenden, constituirenden Versammlung den Satzungen Namens der Deutschen chemischen Gesellschaft zuzustimmen.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: F. Tiemann.

---

# Mittheilungen.

## 215. S. Gabriel und Ernst Leupold: Umwandlungen des Aethindiphtalids. II.

(Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.)

[Vorgetragen in der Sitzung am 25. April von Hrn. S. Gabriel.]

Isoäthindiphtalid, $C_{18}H_{10}O_4$,

bildet sich, wie bereits in der ersten Abhandlung[1]) bemerkt worden ist, bei der Umlagerung des Aethindiphtalids mit Natriummethylat in einer Ausbeute von etwa 20 pCt. Dass die Substanz thatsächlich vorlag, wurde zunächst durch Analysen eines aus Nitrobenzol umkrystallisirten Präparates

I. 0.1535 Sbst.: 0.4187 $CO_2$, 0.0516 $H_2O$.
II. 0.2134 » 0.5798 » 0.0702 »

$C_{18}H_{10}O_4$. Ber. C 74.48, H 3.45,
Gef. » 74.39, 74.10, » 3.74, 3.66,

und dann auf Grund der von W. Roser[2]) gegebenen ausführlichen Beschreibung der Eigenschaften des Isoäthindiphtalids erkannt. Es sei an dieser Stelle nur bemerkt, dass der Körper ziegelrothe, feine Nädelchen darstellt, aus siedendem Nitrobenzol oder Aethylbenzoat in derberen, flachen, rothen, grünschimmernden Nadeln anschiesst, sich nur spurenweise in kochendem Eisessig löst und von kochender Kalilauge in kleinen Mengen mit tiefvioletter Farbe gelöst wird. Der Körper schmilzt bei 346—347° (uncorr.), sublimirt in granatrothen flachen Nädelchen, liefert beim schnellen Erhitzen gelbgrüne, rothgesäumte Dampfwolken, löst sich in Vitriolöl mit eosinrother, in stark rauchender Schwefelsäure mit grünblauer, in einem Gemisch beider mit blauvioletter Farbe. In allen diesen sauren Lösungen bleibt selbst nach stundenlangem Erhitzen auf 100° das Isoäthindiphtalid anscheinend unverändert, denn beim Verdünnen derselben mit Wasser fällt ein ziegelrother Niederschlag aus, der alle Eigenschaften des Ausgangsmaterials, z. B. seine Sublimirbarkeit, zeigt.

Im Besitz grösserer Mengen der schönen Substanz haben wir versucht, ihre Constitution aufzuklären.

Zur besseren Uebersicht und zum bequemeren Verständniss der gewählten Benennungen schicken wir dem experimentellen Theile der Arbeit eine Zusammenstellung ihrer wesentlichsten Ergebnisse vorauf.

---

[1]) Diese Berichte 31, 1160. [2]) Diese Berichte 17, 2774.

Das Isoäthindiphtalid enthält zwei Hydroxyle, hat also die Formel

$$C_{18}H_8O_2(OH)_2,$$

denn es liefert eine Dibenzoyl- und Diacetyl-Verbindung,

$$C_{18}H_8O_2(OCOX)_2,$$

[X = $C_6H_5$ resp. $CH_3$], ferner wird es durch Phosphoroxychlorid unter Austausch von 2 (OH) gegen $Cl_2$ in

$$C_{18}H_8O_2Cl_2$$

übergeführt.

Durch Reduction mit glühendem Zinkstaub liefert es den Kohlenwasserstoff

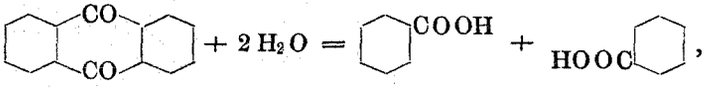
$$C_{18}H_{12},$$

der durch nochmalige Zinkstaubdestillation in

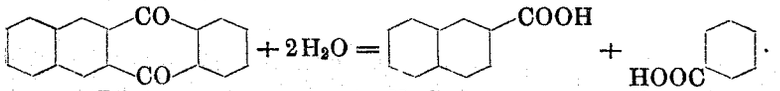
$$C_{18}H_{14}$$

übergeht; letzterer kann auch direct aus dem Isoäthindiphtalid durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten werden.

Der Körper $C_{18}H_{14}$ enthält 2 Methylengruppen, da er sich durch Chromsäure zu einem Diketon, $C_{18}H_{10}O_2$, oxydiren lässt. Wie nun das Anthrachinon nach Gräbe und Liebermann[1]) durch Kali bei 250° ziemlich glatt in Benzoësäure übergeht

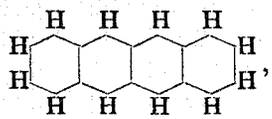



zerfällt das Diketon $C_{18}H_{10}O_2$ unter ähnlichen Bedingungen in β-Naphtoësäure und Benzoësäure; dieser Vorgang findet einen ungezwungenen Ausdruck in folgender Gleichung:

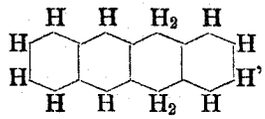



Diketon, $C_{18}H_{10}O_2$. β-Naphtoësäure, $C_{11}H_8O_2$. Benzoësäure, $C_7H_6O_2$.

Das Diketon möge daher Naphtacenchinon genannt werden. Für die beiden Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$ und $C_{18}H_{14}$ ergeben sich hiernach die folgenden Formeln und Namen:



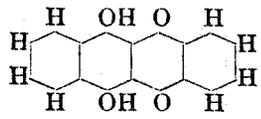
$C_{18}H_{12}$, Naphtacen, und



$C_{18}H_{14}$, Dihydronaphtacen.

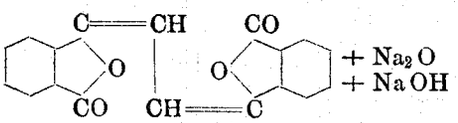
[1]) Ann. d. Chem. 160, 129.

Als dihydroxylirtes Diketon, $C_{18}H_8O_2(OH)_2$, ist das Isoäthindiphtalid,

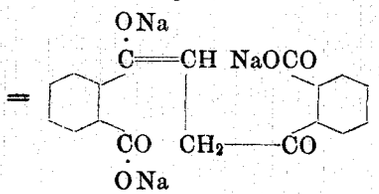


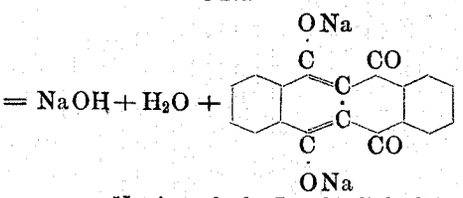
Dioxynaphtacen-chinon,[1])

zu formuliren, dessen Entstehung aus dem Aethindiphtalid unter dem Einflusse des Natriummethylats beispielsweise wie folgt versinnbildlicht werden kann:



Aethindiphtalid





Natriumsalz des Isoäthindiphtalids.

Thatsächlich ist ja, wie aus der ersten Abhandlung (S. 1161) zu ersehen, im Reactionsproduct aus Natriumäthylat und Aethindiphtalid das Isoäthindiphtalid zunächst als dunkelgefärbte Natriumverbindung enthalten, die erst beim Waschen mit heissem Wasser, schneller beim Zusatz von Salzsäure die rothe Farbe des freien Isoäthindiphtalids annimmt. Ausserdem gelang es uns, ein Alkalisalz des Isoäthindiphtalids, welches allerdings nur ein Atom Alkalimetall enthält, zu fassen. Bedarf aber selbst der Mechanismus der Entstehung des Isoäthindiphtalids noch genauerer Prüfung, so steht doch so viel fest, dass die Hydroxyle sich nur in der ihnen durch die gegebene Formel zugeschriebenen Stellung am Naphtacengerüst befinden können; eine Wanderung der Hydroxyle in den Benzolring der Phtalsäurereste ist

[1]) Ueber ein gelbes Isomeres, für das, neben anderen Formeln, auch die obige Constitutionsformel in Aussicht genommen wird, vergl. L. Knorr und M. Scheidt, diese Berichte **27**, 1167.

nicht bloss unwahrscheinlich, sondern wird auch ausgeschlossen durch die Beobachtung, dass das Isoäthindiphtalid bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd, Natronkalk resp. Salpetersäure lediglich Phtalsäure resp. Benzoësäure ergiebt.

I. Isoäthindiphtalid und Wasserstoffsuperoxyd.

1.4 g Isoäthindiphtalid werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm 33-procentiger Kalilauge gekocht, wobei die Substanz nur in kleinen Mengen mit tiefvioletter Farbe in Lösung geht, während die Hauptmenge als dunkles Kaliumsalz (s. unter II) ungelöst bleibt. Auf Zusatz von 20 ccm $2^1/_2$-proc. Wasserstoffsuperoxyd verblasst die Farbe sehr schnell, und beim Kochen über freiem Feuer verschwindet in wenigen Minuten das Ungelöste bis auf Spuren. Nach 5 Minuten ist die Lösung nur noch schwach violet; sie wird filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt eine krystallinische Säure, welche sich nach dem Umkrystallisiren durch Schmelzpunkt und Fluoresceïnreaction als Phtalsäure erweist.

II. Isoäthindiphtalid und Salzsäure resp. Alkali.

Die genannte Verbindung wird durch 6-stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder mit einem Gemisch dieser Säure und Eisessig auf 250° nicht merklich angegriffen.

Um ein Kaliumsalz des Isoäthindiphtalids zu erhalten, vertheilt man 1 g der Verbindung in 200 ccm 50-procentigem Alkohol, erhitzt das Ganze zum Sieden und fügt ca. 8 ccm 2.5-fach normales alkoholisches Kali hinzu. Die tief violetrothe Lösung wird siedend filtrirt und lässt beim Erkalten schwarze, im durchfallenden Lichte violette, feine Nadeln ausfallen. Sie stellen nach dem Abwaschen mit Alkohol eine dunkelbroncefarbene, grünlichbraun schimmernde Masse dar, werden durch Wasser, besonders in der Wärme, in Kali und Isoäthindiphtalid gespalten und gaben nach dem Trocknen den folgenden auf $C_{18}H_9KO_4$ stimmenden Werth: 0.4450 g Sbst.: 0.1006 g KCl.

$C_{18}H_9KO_4$. Ber. K 11.89. Gef. K 11.91.

Selbst bei ziemlich hoher Temperatur widersteht Isoäthindiphtalid der Wirkung des Alkalis; so stellt eine innige Mischung von Isoäthindiphtalid und Kaliumhydrat nach einstündigem Erhitzen auf 300° eine schiefergraue Masse dar, die mit Wasser eine tiefviolette Lösung giebt, also noch viel unzersetzte Substanz enthält; diese scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure in rothen Flocken wieder aus.

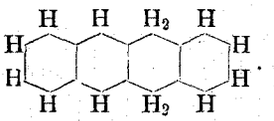
Wird dagegen Isoäthindiphtalid (4 g) mit Natronkalk (10 g) unter Zusatz einiger Tropfen Wasser innig verrieben und die dunkelviolette Mischung im Salpeterbade auf 390—400° erhitzt, so wird sie

allmählich (in ca. 2 Stunden) völlig weiss; in dem wässrigen Auszug des Productes lässt sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein Säuregemisch mittels Aethers ausziehen, in dem Benzoësäure und Phtalsäure nachzuweisen sind.

### III. Isoäthindiphtalid und Jodwasserstoffsäure.

Die genannten Substanzen liefern, unter Zusatz von Phosphor erhitzt, Dihydronaphtacen, $C_{18}H_{14}$, wie in der Einleitung erwähnt worden ist. Doch verdient bemerkt zu werden, dass dieser Kohlenwasserstoff ziemlich rein und in guter Ausbeute nur unter den weiter unten beschriebenen Bedingungen entsteht: Bleibt man unterhalb der angegebenen Temperatur, so entsteht ausserdem noch eine sauerstoffhaltige Verbindung, die aus Benzol in rubinrothen Nadeln vom Schmp. ca. 205° anschiesst und sich noch nicht völlig rein erhalten liess. Geht man andererseits über die vorgeschriebene Temperatur hinaus, so bilden sich Kohlenwasserstoffe, welche sehr leicht von Benzol und anderen Lösungsmitteln aufgenommen werden, zwischen 130 — 140° schmelzen, viel wasserstoffreicher als $C_{18}H_{14}$ sind und noch weiterer Untersuchung bedürfen.

Zur Darstellung des Dihydronaphtacens werden je 3 g Isoäthindiphtalid und rother Phosphor innig verrieben, mit 22 ccm Jodwasserstoff (Sdp. 127°) durchgerührt und im Rohr 3—4 Stunden auf etwa 154—157° erhitzt. Das Rohr öffnet sich mit starkem Druck und enthält neben Jodphosphonium farblose, in rothem Phosphor eingebettete Krystalle. Die abgewaschene und bei 100° getrocknete Masse wird mit 50 ccm Benzol ausgekocht, aus dem sich beim Erkalten farblose flache Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 206—207° (1.4 g) abscheiden. Der Körper destillirt bei ca. 400° und besteht aus

Dihydronaphtacen,  .

I. 0.1350 g Sbst.: 0.4625 g $CO_2$, 0.0775 g $H_2O$.
II. 0.1789 g » 0.6125 g » 0.1001 g »
III. 0.1697 g » 0.5848 g » 0.0942 g »
$C_{18}H_{14}$. Ber. C 93.91, H 6.09,
Gef. » 93.44, 93.37, 93.99, » 6.38, 6.22, 6.17.

Eine ebullioskopische, von Hrn. W. Landsberger ausgeführte Bestimmung ergab:

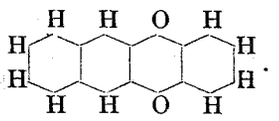
I. 0.137 g Sbst.: 6.64 g Benzol, 0°20 *Δ*.
II. 0.2266 g » 6.82 g » 0°377 »
III. 0.1154 g » 6.20 g » 0°198 »
$C_{18}H_{14}$. Ber. 230. Gef. 275, 235, 251.

Der Kohlenwasserstoff löst sich schwer in siedendem Alkohol, besser in heissem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in

heissem Nitrobenzol und Aethylbenzoat. Zuweilen haften ihm kleine Mengen einer gelbfärbenden Substanz an, von der er selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht völlig befreit werden kann, und die seinen Lösungen eine grünliche Fluorescenz verleiht. Er löst sich nicht in kalter, wohl aber in warmer Schwefelsäure auf und zwar mit dunkelmoosgrüner Farbe und unter Entwickelung von Schwefligsäure; in Wasser gegossen scheidet diese Lösung ein schwarzes pulveriges Gerinnsel ab.

*1. Die Oxydation des Dihydronaphtacens*

wird wie folgt ausgeführt. In eine siedend heisse, durch Rührwerk bewegte Lösung von 6 g Kohlenwasserstoff in 360 ccm Eisessig lässt man auf dem Wasserbade allmählich eine Lösung von 9 g Chromsäure in 9 ccm Wasser und 90 ccm Eisessig eintropfen. Schon in der Hitze scheiden sich citronengelbe, lange Nadeln ab, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Die Ausbeute beträgt ca. 5 g. Der neue Körper löst sich nur sehr schwer in siedendem Eisessig, schwer in kochendem Aceton und Benzol, leichter in heissem Nitrobenzol, aus dem er in gezahnten Nadeln anschiesst. Er sublimirt in langen, orangegelben Nadeln, welche bei 294° (an einem kurzen, bis 250° eintauchenden Thermometer) zu einer orangegelben Flüssigkeit schmelzen und von Vitriolöl mit tiefrothvioletter Farbe gelöst werden. Die Analyse der sublimirten Substanz stimmt auf

Naphtacenchinon, 

0.1748 g Sbst.: 0.5355 g $CO_2$, 0.0619 g $H_2O$.

$C_{18}H_{10}O_2$. Ber. C 83.72, H 3.87.

Gef. » 83.55, » 3.94.

Das Chinon löst sich, ähnlich dem Anthrachinon, in siedendem Eisessig unter Zusatz von etwas Zinkstaub mit eosinrother Farbe auf, die beim Erkalten und Durchschütteln der Lösung immer wieder verschwindet.

*Umsetzungen des Naphtacenchinons.*

a) *Kaliumhydrat* (6 g) und 1 g Chinon werden innig verrieben und im Diphenylamindampfbade (310°) 20 Minuten lang erhitzt. Die Masse sintert unter Grauvioletfärbung zusammen und giebt mit Wasser gekocht eine tiefviolette, von unlöslichen Partikeln erfüllte Lösung. Leitet man jetzt Kohlensäure ein, so macht die Färbung einer röthlichen Fällung Platz, die anscheinend aus Isoäthindiphtalid (Dioxynaphtacenchinon) besteht, also einem Oxydationsprocesse ihren Ur-

sprung verdankt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung giebt heiss mit Salzsäure versetzt eine pulverige, krystallinische Fällung (A = 0.3 g), die man noch warm abfiltrit; dem Filtrat kann mit Aether Benzoësäure entzogen werden. Die Substanz (A) erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol durch ihren Schmp. 181—182°, durch den Schmelzpunkt des daraus bereiteten Methylesters (77—78°), sowie durch den Uebergang in Naphtalin (Schmp. 81°) bei der Destillation mit Kalk als: β-Naphtoësäure.

b) *Salpetersäure.* 0.5 g Naphtacenchinon werden in 10 ccm Eisessig aufgeschlämmt und schnell mit 8—10 ccm rauchender Salpetersäure versetzt; es entsteht unter freiwilliger Erwärmung momentan eine Lösung, die sehr schnell zu einem Brei feiner gelber Nadeln (0.45 g) erstarrt. Sie werden mit Eisessig ausgewaschen und aus ca. 7.5 ccm siedendem Aethylbenzoat umkrystallisirt. Ihre Analyse stimmt annähernd auf ein

Nitronaphtacenchinon, $C_{18}H_9(NO_2)O_2$.

I. 0.1909 g Sbst. : 0.5040 g $CO_2$, 0.0543 $H_2O$.
II. 0.2003 g Sbst. : 8 ccm N (18.5°, 761.5 mm).

$C_{18}H_9NO_4$. Ber. C 71.29, H 2.97, N 4.62.
Gef. » 72.00, » 3.16, » 4.63.

Der Körper sublimirt in schwefelgelben Nadeln, die oberhalb 280° dunkler werden und bei 315° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

c) *Zinkstaubdestillation* verwandelt das Naphtacenchinon in die nämlichen Producte, wie sie aus Isoäthindiphtalid unter den gleichen Bedingungen entstehen (s. weiter unten), nämlich in $C_{18}H_{12}$ (Naphtacen) und $C_{18}H_{14}$ (Dihydronaphtacen), deren Trennung weiter unten beschrieben wird.

### 2. *Dihydronaphtacen und Salpetersäure.*

Zu einer Aufschlämmung von 0.5 g $C_{18}H_{14}$ in 10 ccm Eisessig werden unter Kühlung mit Wasser 2—3.5 ccm rauchende Salpetersäure bis zur eingetretenen Lösung getröpfelt, dann erwärmt man das Ganze (nicht bis zum Sieden) und tröpfelt dabei unter Umschwenken Wasser ein, indem man jedesmal abwartet, bis die auftretende milchige Trübung wieder in Lösung gegangen ist. Hat man im Ganzen etwa 5 ccm Wasser zugesetzt, so beginnt die Mischung unter Abscheidung gelber Nadeln zu erstarren. Sie stellen nach dem Absaugen, Waschen mit Eisessig und Alkohol und Trocknen bei 100° ein gelbes Krystallpulver dar (0.45 g), lösen sich schwer in heissem Eisessig, besser in kochendem Essigsäureanhydrid, leicht in heissem Nitrobenzol und Aethylbenzoat. Aus letzterem (5 ccm) umkrystallisirt — wobei ein

Theil offenbar zerfällt, da sich beim Kochen nitröse Gase bemerkbar machen — bildet die Substanz citronengelbe, zu Sternen und Bündeln vereinte Nadeln, die sich oberhalb 200° verfärben und gegen 240° zu einer tiefrothen, zähen Flüssigkeit zusammensintern. Den Analysen zufolge

I. 0.1976 g Sbst. : 0.5181 $CO_2$, 0.0622 $H_2O$.
II. 0.1108 g Sbst. : 4.4 ccm N (17°, 760 mm).

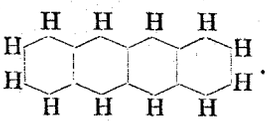
$C_{18}H_9NO_4$. Ber. C 71.29, H 2.97, N 4.62.
Gef. » 71.51, » 3.50, » 4.63.

ist der Körper nicht lediglich durch Nitrirung, sondern durch gleichzeitige Oxydation des Dihydronaphtacens entstanden und mit dem oben erwähnten Nitronaphtacenchinon, $C_{18}H_9(NO_2)O_2$, vom Schmp. 315° isomer. Die Substanz soll weiter untersucht werden.

### IV. Isoäthindiphtalid und Zinkstaub.

2 g Isoäthindiphtalid werden mit 50 g Zinkstaub vermischt in einer kleinen Retorte über dem Dreibrenner erhitzt. Man gewinnt dabei ein 0.75—0.8 g betragendes Destillat, welches eine orangegelbe, blättrig-krystallinische Masse darstellt. Sie wird fein pulverisirt mit 50 ccm Benzol $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht und heiss filtrirt, wobei ein rothgelber Rückstand (A) hinterbleibt; beim Erkalten scheidet das Filtrat rothgelbe oder goldgelbe Blättchen (B) in sehr geringer Menge ab, die mit (A) identisch sind. Lässt man das von (B) filtrirte Benzol freiwillig in einer flachen Schale verdunsten, so bleibt am Rande eine gelbliche unreine, in der Mitte dagegen eine farblose pulvrige Kruste zurück. Aus letzterer kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig reines Dihydronaphtacen, $C_{18}H_{14}$, vom Schmp. 206—207° gewonnen werden.

Die Substanz (A) wurde durch Sublimation in einem hohen Platintiegel in Form orangegelber bis röthlichgelber Blättchen erhalten, welche gegen 335° schmelzen (der Schmelzpunkt wechselt mit der Geschwindigkeit des Erhitzens) und bei vorsichtigem Erhitzen ohne vorangehende Schmelzung sublimiren. Ihr Dampf ist grünlich gelb gefärbt. Die Substanz löst sich ähnlich wie Dihydronaphtacen beim Erwärmen in Vitriolöl mit moosgrüner Farbe und besteht aus

Naphtacen,  .

I. 0.1648 g Sbst.: 0.5697 g $CO_2$, 0.0795 g $H_2O$.
II. 0.1368 g » 0.4704 g » 0.0663 g »

$C_{18}H_{12}$. Ber. C 94.74, H 5.26.
Gef. » 94.28, 93.78, » 5.36, 5.39.

Es muss dahingestellt bleiben, ob die Orangefarbe dem Naphtacen eigenthümlich ist; vielleicht wird sie nur durch geringe Beimengung einer sauerstoffhaltigen Verbindung hervorgerufen, auf welche die Analysenzahlen deuten, die als Summe nicht ganz 100, sondern nur 99.64 resp. 99.17 ergeben.

Auch das mit Naphtacen isomere Chrysen ist ja ursprünglich als gefärbte Substanz beschrieben worden. Später hat man allerdings thatsächlich farbige Kohlenwasserstoffe kennen gelernt[1]).

Als das Naphtacen zur Zerstörung etwaiger Beimengungen von sauerstoffhaltigen Substanzen mit Natronkalk erhitzt wurde, blieb die Orangefarbe völlig unverändert.

Versucht man das Naphtacen farblos zu erhalten, indem man es mit der 50-fachen Menge Zinkstaub noch einmal und zwar über eine vorgelegte Schicht heissen Zinkstaubs aus dem Rohr destillirt, so geht es in Dihydronaphtacen über.

Als Naphtacen (0.5) in 10 ccm Eisessig aufgeschlämmt, allmählich ohne Kühlung mit 4 ccm rauchender Salpetersäure versetzt und die Lösung mit 20 ccm 40-procentiger Essigsäure vermischt wurde, schieden sich gelbe Nadeln aus. Diese erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren als stickstofffrei und bestanden der Analyse zufolge (0.1468 Sbst: 0.4395 $CO_2$, 0.0560 $H_2O$ d. h. 81.65 C und 4.23, ber. $C_{18}H_{10}O_2$ 83.72 C, 3.87 H) aus nicht völlig reinem Naphtacenchinon; da die Substanz in gelben Nadeln sublimirte, sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe löste und mit heissem Eisessig und Zinkstaub eine beim Erkalten wieder verblassende Eosinfarbe zeigte, liegt wohl unzweifelhaft jenes Chinon vor.

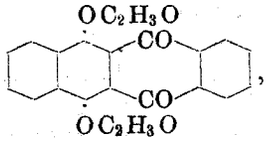
## V. Acidylderivate des Isoäthindiphtalids.

1. In einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kolben kocht man 0.5 g Isoäthindiphtalid mit 40 ccm Essigsäureanhydrid; es tritt selbst nach 15 Minuten keine Lösung ein; fügt man aber jetzt einige Stäubchen Chlorzink hinzu, so ist in wenigen Augenblicken eine orangegelbe, klare Lösung entstanden. Nach halbstündigem Kochen lässt man sie erkalten, worauf sich orangegelbe Krystalle (0.5 g) abscheiden. Diese werden abgesogen, getrocknet, mit 10 ccm kaltem Chloroform geschüttelt, die entstandene Lösung von Spuren ungelöster Substanz abfiltrirt und mit

[1]) C. Graebe, diese Berichte 25, 3146 u. später.

50 ccm Ligroïn versetzt; dabei fallen orangegelbe Nädelchen aus, welche aus

Diacetylisoäthindiphtalid = Diacetyldioxy-naphtacenchinon,



bestehen.

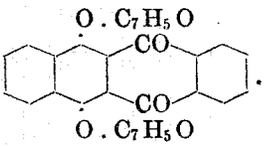
0.1613 g Sbst.: 0.4158 g $CO_2$, 0.0551 g $H_2O$.

$C_{22}H_{14}O_6$. Ber. C 70.59, H 3.74.
Gef. » 70.30, » 3.79.

Die Substanz beginnt bei etwa 215° unter Röthung zu sintern und fliesst zwischen 220° bis etwa 235° zu einer tiefrothen Flüssigkeit zusammen, die bei dieser Temperatur unter Blasenwerfen allmählich krystallinisch erstarrt und dann selbst bei 260° noch nicht wieder schmilzt. Offenbar wird durch Erhitzen Isoäthindiphtalid zurückgebildet.

2. Durch Kochen von 10 g Benzoylchlorid mit 1 g Isoäthindiphtalid erhält man eine tiefrothe Lösung; sobald diese klar geworden, fügt man einige Körnchen Chlorzink hinzu, wodurch die Farbe mehr nach Gelbroth umschlägt, und kocht 1/4 Stunde lang. Die Flüssigkeit erstarrt jetzt beim Erkalten zu einem Brei orangegelber Nadeln, den man auf Thon absaugt (1 g). Aus 20 ccm siedendem Aethylbenzoat umkrystallisirt, bildet die Substanz citronengelbe, derbe Nadeln. Ihre Analysen deuten hinreichend sicher auf

Dibenzoylisoäthindiphtalid = Dibenzoyldioxy-naphtacenchinon,



I. 0.1961 g Sbst.: 0.5473 g $CO_2$, 0.0652 g $H_2O$.
II. 0.1900 g Sbst.: 0.5539 g $CO_2$, 0.0678 g $H_2O$.

$C_{32}H_{18}O_6$. Ber. C 77.11, H 3.61.
Gef. » 76.12, 76.64, » 3.69, 3.96.

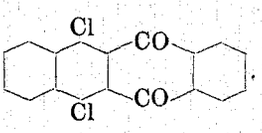
Der Körper sintert von ca. 320° an und schmilzt zwischen etwa 334—339°.

VI. Isoäthindiphtalid und Phosphorpentachlorid.

Wenn man 2 g Isoäthindiphtalid mit 2 g Phosphorpentachlorid und 10 ccm Phosphoroxychlorid im Rohr $2^1/_2$—3 Stunden auf 145° erhitzt, so erhält man einen von Flüssigkeit durchsetzten Kuchen langer, gelblicher Nadeln. Nach dem Absaugen und Abwaschen mit Alkohol lösen sie sich wenig in siedendem Alkohol, recht schwer auch in kochendem Eisessig (etwa 150 Th.), leicht in heissem Nitrobenzol oder Aethylbenzoat, aus dem abgeflachte, strohgelbe Nadeln anschiessen. Zur Reinigung der zuweilen schmutzig gelbgrün gefärbten Substanz empfiehlt es sich, sie aus Eisessig umzukrystallisiren. Der Körper hat sich nach der Gleichung

$$C_{18}H_8O_2(OH)_2 + 2PCl_5 = 2HCl + 2POCl_3 + C_{18}H_8O_2Cl_2$$

gebildet, ist also:

Dichlornaphtacenchinon, 


I. 0.1890 g Sbst.: 0.4550 g $CO_2$, 0.0412 g $H_2O$.
II. 0.1801 g Sbst.: 0.1578 g AgCl.

$C_{18}H_8Cl_2O_2$. Ber. C 66.05, H 2.44, Cl 21.71.
Gef. » 65.66, » 2.44, » 21.68.

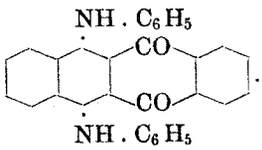
Die Verbindung schmilzt bei 252—254° (corrigirt: 259—260°) und löst sich in Vitriolöl mit Eosinfarbe. Ihre Lösung in heissem Eisessig wird durch Kochen mit Zinkstaub violetroth; diese Färbung verschwindet immer wieder, sobald man die Lösung abkühlt und durchschüttelt.

Durch Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°; 9 ccm) und Phosphor (1 g) wird der Dichlorkörper (1 g) in 3 Stunden bei 132° zu Dihydronaphtacen, $C_{18}H_{14}$, reducirt.

Auf einem Austausch der beiden Halogenatome beruht auch die folgende Umsetzung:

1 g Dichlornaphtacenchinon und 5 g Anilin werden 10 Minuten lang im Anilindampf erhitzt; es entsteht eine schwarzviolette Lösung, die beim Erkalten erstarrt. Man kocht sie mit etwa 20 ccm Eisessig und filtrirt heiss, wobei 0.8 g eines dunkelvioletten Krystallpulvers auf dem Filter bleiben. Aus 100 ccm siedendem Eisessig fällt die Substanz beim Erkalten in braunen, kupferglänzenden Blättchen aus, die gegen 245° schmelzen, im durchfallenden Lichte grauviolet

sind, und deren Analysen, trotz der etwas zu niedrigen Werthe für Kohlenstoff, sich nur deuten lassen auf

Dianilidonaphtacenchinon, 


I. 0.1597 g Sbst.: 0.4756 g $CO_2$, 0.0709 g $H_2O$.
II. 0.1514 g Sbst.: 0.4500 g $CO_2$, 0.0640 g $H_2O$.
III. 0.1758 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 759 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{30}H_{20}N_2O_2$. | Ber. | C 81.82, | H 4.52, | N 6.36. |
| | Gef. | » 81.22, 81.06, | » 4.93, 4.69, | » 6.46. |

## VII. Isoäthindiphtalid und Salpetersäure.

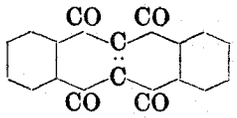
Isoäthindiphtalid (2 g) wird beim Einschütten in rauchende Salpetersäure (15 ccm) gelöst, ohne dass starke Erwärmung sich bemerklich macht. Man lässt die dunkelrothe Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde stehen und giesst sie dann in 30 ccm Eisessig, wobei ein Krystallbrei entsteht. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol stellt er eine filzige Masse dar, die aus hell lederbraunen, flachen, rechtwinklig abgeschnittenen Nadeln oder Spiessen besteht (1.7 g). Die Substanz ist nahezu nicht löslich in Alkohol, etwas besser in Eisessig, krystallisirt aus siedendem Nitrobenzol oder Aethylbenzoat in kastanienbraunen, quadratischen oder oblongen Tafeln, sublimirt in gelblichen quadratischen Blättchen, sintert von ca. 325° an und schmilzt gegen 330—333° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Die Substanz ist stickstofffrei (0.3134 g gaben bei der Stickstoffbestimmung ca. 0.5 ccm Gas, d. i. ca. 0.2 pCt., also einen Werth, der innerhalb der üblichen Fehlergrenzen liegt). Die übrigen Analysen ergaben:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. 0.1518 | Sbst.: | 0.4154 | $C_2O$, | 0.0391 $H_2O$. |
| II. 0.2022 | » | 0.5472 | » | 0.0515 » |
| III. 0.1825 | » | 0.4957 | » | 0.0479 » |
| IV. 0.1848[1]) | » | 0.5011 | » | 0.0492 » |
| V. 0.1965 | » | 0.5372 | » | 0.0530 » |

| | Gefunden | | | | | Ber. für |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | $C_{18}H_8O_4$ |
| C | 74.63 | 73.81 | 74.08 | 73.95 | 74.56 | 75.00. |
| H | 2.86 | 2.83 | 2.92 | 2.96 | 3.00 | 2.78. |

[1]) Mit Kupferoxyd gemischt.

Wie man sieht, nähern sich die gefundenen Werthe meist nur bis auf ca. 1 pCt. Kohlenstoff der Formel $C_{18}H_8O_4$, welche um 2 H ärmer ist als diejenige des Isoäthindiphtalids, und einem

Naphtacendichinon, 

entspricht.

Dass die ausgezeichnet krystallisirende Verbindung jedenfalls noch in sehr naher Beziehung zum Isoäthindiphtalid steht, zeigen folgende Umsetzungen:

1. Sie wird durch 3-stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in guter Ausbeute (0.3 g umkrystallisirter Substanz aus 0.5 g Dichinon) zu Isoäthindiphtalid reducirt.

2. Mit Kali vermischt und auf 300° ½ Stunde lang erhitzt, giebt das Dichinon eine schiefergraue Masse; diese löst sich partiell in Wasser mit Purpurfarbe; die Lösung giebt mit Kohlensäure eine blutrothe Fällung von den Eigenschaften des Isoäthindiphtalids.

3. Schlämmt man 0.5 g Dichinon mit 600 ccm heissem Wasser und 30 ccm 33-procentiger Kalilauge auf, so färben sich die Kryställchen zunächst tief schwarz und die Lösung erscheint kaum gelb; erhitzt man jetzt zum Kochen, so lösen sich die schwarzen Partikelchen bis auf Spuren mit tiefvioletter Farbe auf, und aus der heiss filtrirten Lösung scheidet Salzsäure Isoäthindiphtalid in zinnoberrothen Flocken aus.

Während bei gewöhnlicher Temperatur das Dichinon aus dem Isoäthindiphtalid (2 g) und Salpetersäure (15 ccm) entsteht, bilden sich bei 100° je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Producte; so gewinnt man, wenn die salpetersaure Lösung 15 Minuten auf dem Wasserbade belassen — wobei reichlich nitröse Gase entweichen — und dann in 15 ccm Eisessig gegossen wird, ein farbloses, stickstoffhaltiges Krystallpulver, das noch näher zu untersuchen ist. Hat dagegen die salpetersaure Lösung 1¼ Stunde auf dem Wasserbade gestanden, so gesteht sie beim Erkalten zu einem gelblich-weissen Krystallbrei, der beim Umkrystallisiren reichlich Phtalsäure liefert.

### VIII. Isoäthindiphtalid und Indenigo.

C. Liebermann[1]) hat jüngst die Vermuthung ausgesprochen, V. Kaufmann's Indenigo (Diphtalyläthen) sei identisch mit dem von Nathanson beschriebenen rothen Nebenproduct der Bisdiketohydrindendarstellung. Nachdem sich dies Nebenproduct durch die voran-

[1]) C. Liebermann, diese Berichte 30, 3137.

gehende Untersuchung als Isoäthindiphtalid, $C_{18}H_{10}O_4$, erwiesen hat, also 2 H mehr enthält, als die dem Indenigo zugeschriebene Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 = C_{18}H_8O_4,$$

verlangt, schien es uns angezeigt, die beiden Körper in Substanz mit einander zu vergleichen.

Zu dem Ende bereiteten wir uns Indenigo im Wesentlichen nach Kaufmann's Vorschrift, wie folgt. 5 g Diketohydrinden wurden in 40 ccm n.-Kali kalt gelöst und zu der gelbrothen Lösung 11.25 g fein gepulvertes 80-procentiges Kaliumpersulfat sehr allmählich in kleinen Portionen unter tüchtigem Umschwenken hinzugesetzt, indem man jedesmal, sobald die Flüssigkeit trüb (d. i. sauer) zu werden begann, cubikcentimeterweise n.-Kali (im Ganzen 40 ccm) hinzufliessen liess. Dabei war die Flüssigkeit von selbst warm und dunkelbraun geworden und hatte sich schliesslich mit einer schwarzbraunen klümprigen Masse erfüllt. Sie wurde nun 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtrirte dann die dunkle Masse ab, wusch sie zuerst mit heissem Wasser, und sobald dies nahezu farblos ablief, mit heissem, etwas Kali enthaltendem Wasser ab, welches anfangs schwarzbraun, schliesslich violetroth ablief. War die Farbe des Filtrates nur noch schwach violet, so wurde das auf dem Filter verbliebene schwarze Pulver abgeklatscht und in einem Mörserchen innig mit Eisessig verrieben, wobei es eine braunrothe Farbe annahm. Nun spülte man das braunrothe Product (A) mit 150—180 ccm Eisessig in einem Kolben und kochte, wobei es schliesslich bis auf Spuren in Lösung ging, die röthliche Farbe mit grünlicher Fluorescenz zeigte und heiss filtrirt beim Erkalten ziegelrothe Nädelchen (0.12—0.15 g) ausfallen liess.

Das so erhaltene Indenigo sublimirt beim Erhitzen im Platintiegel in zarten, tiefrothen Nädelchen, die sich in Vitriolöl mit eosinrother Farbe und Fluorescenz, in rauchender Schwefelsäure mit blauvioletter, in kochender Kalilauge mit tiefvioletter Farbe lösen, bei 335° sintern und bei 342° schmelzen. Alle diese Eigenschaften zeigt auch das reine Isoäthindiphtalid, welches nur wenig höher, d. h. bei 346—347° schmilzt.

Eine zweite Portion (0.7 g) des braunrothen Präparates (A) versuchten wir durch Umkrystallisiren aus 40 ccm siedendem Nitrobenzo zu reinigen; die Lösung schied beim Abkühlen granatrothe, grünschimmernde Nadeln aus, denen sich beim völligen Erkalten geringe Mengen citronengelber Nadeln beimischten. Das Ausgeschiedene wurde dann nochmal in heissem Nitrobenzol gelöst und die rothe, erste Krystallisation noch lauwarm abgesogen. Die Analysen (s. unten I und II) dieses Präparates lassen ersehen, dass es zwar im Kohlen-

stoffgehalt dem Indenigo, $C_{18}H_8O_4$, etwas näher kommt, als dem Isoäthindiphtalid, $C_{18}H_{10}O_4$, dagegen deutet der Wasserstoffgehalt zweifellos auf letztere Formel. Das Präparat scheint auch im Hinblick auf seine sonstigen Eigenschaften wesentlich aus Isoäthindiphtalid zu bestehen. Nachdem wir uns nun überzeugt hatten, dass die gelben Antheile des Präparates im Gegensatz zum Isoäthindiphtalid von heissem alkoholischem Kali nicht gelöst werden, reinigten wir eine neue Portion (A) wie folgt. Es wurde 1 g der feinzerriebenen Substanz (A) mit 200 ccm 50-procentigem Alkohol und 8 ccm 2.5-fachnormalem alkoholischem Kali gekocht, die tief-violette Lösung vom gelbröthlichen Rückstande filtrirt und heiss mit Salzsäure übersättigt. Das dabei ausfallende zinnoberrothe Pulver (0.4 g) lieferte beim Umkrystallisiren aus 40 ccm siedendem Nitrobenzol 0.25—0.3 g granatrothe Nadeln, deren Analyse (III) sehr gut auf Isoäthindiphtalid stimmte.

I. 0.1467 g Sbst.: 0.4021 g $CO_2$, 0.0495 g $H_2O$.
II. 0.1409 g Sbst.: 0.3871 g $CO_2$, 0.0488 g $H_2O$.
III. 0.1450 g Sbst.: 0.3945 g $CO_2$, 0.0490 g $H_2O$.

| | Ber. für Isoäthindiphtalid, $C_{18}H_{10}O_4$ | Gefunden I | II | III |
|---|---|---|---|---|
| C | 74.48 | 74.75 | 74.93 | 74.20 |
| H | 3.45 | 3.75 | 3.85 | 3.76 |

| | Ber. für Indenigo, $C_{18}H_8O_4$ | Gefunden von Kaufmann [1]) |
|---|---|---|
| C | 75.00 | 75.1 |
| H | 2.78 | 3.3 |

Wir haben schliesslich das aus Eisessig umkrystallisirte Indenigo mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Stäubchen Chlorzink nach Maassgabe der bei der Acetylirung des Isoäthindiphtalids (siehe oben) befolgten Vorschrift gekocht und dabei orangegelbe Nadeln erhalten, welche im Aussehen und im Verhalten beim Schmelzpunktnehmen mit dem Diacetylisoäthindiphtalid übereinstimmten.

Wir sind daher der Ueberzeugung, dass Indenigo und Isoäthindiphtalid identisch sind.

[1]) Diese Berichte **30**, 387.

## 216. Friedr. Bullnheimer: Ueber Silberplumbit.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. angew. Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Schon Wöhler[1]) berichtet über einen gelben, Bleioxyd-haltigen Niederschlag, welchen er durch Zusatz von Kalilauge zu einem Gemische von Blei- und Silber-Salzlösung erhalten hatte, und giebt an, dass diesem Körper die Formel $2PbO . Ag_2O$ zukomme.

Rose[2]) dagegen beschreibt Niederschläge von der Zusammensetzung: $7 Ag_2O . 2PbO$; $Ag_2O . PbO$ und $Ag_2O . 2PbO$, welche er durch Mischen von alkalischer Bleioxydlösung mit Silbernitratlösung bekam.

Wieder andere Zusammensetzung hat der von Krutwig[3]) durch langsamen Zusatz von Silbernitrat zu überschüssiger alkalischer Bleilösung erhaltene Niederschlag; es kommt ihm die Formel: $PbO_2 Ag_2 + 2H_2O$ zu.

Nach Aston[4]) ist die Zusammensetzung des durch Fällung erhaltenen Körpers sowohl als auch die Constitution der durch längere Behandlung von Silberoxyd und Bleihydroxyd mit Natronlauge dargestellten Verbindung keine constante.

Im Nachstehenden sei nun eine Verbindung von Silberoxyd mit Bleioxyd beschrieben, welche sich von den bisher genannten besonders dadurch unterscheidet, dass sie krystallisirt ist und die constante Zusammensetzung: $PbO_2 Ag_2$ besitzt.

Die Darstellung ist folgende:

Man bereitet sich eine alkalische Silberlösung aus Silbernitrat, Kalilauge und einer zur Lösung genügenden Menge Ammoniak, dann stellt man aus Bleinitrat und Kalilauge eine alkalische Bleilösung her. Nun versucht man mit kleinen Mengen beider Lösungen, ob sie sich in der Kälte ohne Trübung mischen lassen und giebt dann, im Falle ein gelber Niederschlag entsteht, zur Silberlösung noch so viel Ammoniak hinzu, dass die Lösungen eine klare Mischung geben. Ist dieser Punkt erreicht, so giesst man in die Silberlösung nen beträchtlichen Ueberschuss der Bleilösung (auf 1 g $AgNO_3$ ca. 2 g $Pb(NO_3)_2$) und wärmt die in einem Erlenmeyer-Kolben befindliche Mischung im Wasserbade langsam an. Hat man die Ammoniakmenge nicht allzu reichlich bemessen, so scheidet sich bald am Boden des Gefässes eine aus kleinen braunen Nädelchen bestehende Kruste

[1]) Poggendorf's Annalen **41**, 344.
[2]) Poggendorf's Annalen **101**, 503.
[3]) Diese Berichte **15**, 1264. [4]) Chemical News **64**.

ab, welche nach Abgiessen der Mutterlauge mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen wird. Nachdem man zwischen Filtrirpapier abgepresst hat, trocknet man über Aetzkali.

Die so erhaltene Verbindung zeigt sich, unter dem Mikroskope betrachtet, als flache Prismen des monoklinen Systems von bräunlichgelber Farbe mit sehr starker Lichtbrechung. Die Prismen zeigen lebhafte Polarisationsfarben, gerade Auslöschung, farblosen Diamantglanz und sind nicht pleochroïtisch.

Ber. Ag 47.47, Pb 45.50.
Gef. » 47.23, 47.47, » 45.40, 45.65[1]).

Es geht hieraus mit Sicherheit hervor, dass dem vorliegenden Körper die Formel Ag . O . Pb . O . Ag zukommt, und dass derselbe demnach als Silberplumbit zu bezeichnen ist. Entgegen dem von Krutwig erhaltenen gelben Niederschlag ist das krystallisirte Silberplumbit beständig gegen Licht und nicht in Ammoniak löslich.

Auffallend ist das Verhalten dieses Körpers beim Erhitzen. Auf 140—150° erhitzt, wird er nämlich grauschwarz, ohne dabei seinen Glanz einzubüssen oder die Gestalt zu verändern. Die Gewichtsabnahme beträgt dabei nur 0.026 pCt. Beim Erhitzen auf 260° nahm das Gewicht um 0.07 pCt., zwischen 300° und 340° um 0.67 pCt. ab. Erst beim Glühen findet vollständige Zersetzung statt nach der Gleichung:

$$PbO_2Ag_2 = PbO + 2\,Ag + O,$$

unter Gewichtsabnahme von 3.49 pCt. (ber. 3.52 pCt).

Das Silberplumbit löst sich nicht in Wasser, Ammoniak oder Kalilauge; Essigsäure löst es in der Wärme auf, durch Zusatz von Kalilauge ist daraus wieder das Plumbit als gelber Niederschlag fällbar. Salpetersäure löst schon in der Kälte ziemlich leicht. Sehr beständig dagegen ist der Körper gegen verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure, welche in der Kälte sowohl als auch nach kurzem Erwärmen die zu erwartende Ueberführung in die Chloride resp. Sulfate nicht bewirken, erst nach langem Erhitzen tritt eine Veränderung ein.

Concentrirte Schwefelsäure, Flusssäure und Jodwasserstoffsäure wirken rasch ein unter Bildung der entsprechenden Salze.

Gleiches Verhalten gegen Reagentien zeigt auch das durch Erhitzen schwarz gewordene Silberplumbit.

Das spec. Gewicht des Plumbit beträgt 8.60.

---

[1]) Aus der salpetersauren Lösung wurde Silber als Chlorid gefällt und als solches gewogen. Das Blei wurde aus dem eingeengten Filtrat mit $H_2SO_4$ und Alkohol gefällt und als Sulfat gewogen.

Zu erwähnen ist noch, dass die Farbe des Silberplumbits desto dunkler ist, je grösser die Krystalle sind. Die kleineren Kryställchen sind gelbbraun und ohne Metallglanz, die grösseren dagegen braun und metallisch glänzend. Beim Zerreiben in der Reibschale erhält man ein olivfarbiges Pulver, das bei stärkerem Aufdrücken einen schwarzen Strich giebt.

## 217. Robert Pschorr: Neue Synthese von α-Aminochinolinen.

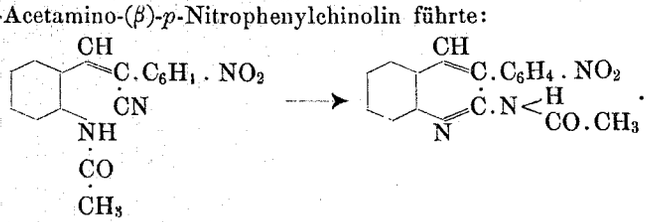
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. Mai vom Verfasser.)

V. Meyer[1]) stellte das α-Phenylzimmtsäurenitril dar, indem er bei Gegenwart von Natriumäthylat Benzaldehyd mit Benzylcyanid condensirte. Von Frost[2]) und Remse[3]) wurde diese Reaction auch auf die Halogen-, Nitro- und Methoxy-Derivate der beiden Componenten ausgedehnt.

In gleicher Weise suchte ich *o*-Aminobenzaldehyd mit *p*-Nitrobenzylcyanid zu condensiren, in der Absicht, das zu erwartende (α)-*p*-Nitrophenyl-*o*-Aminozimmtsäurenitril durch Diazotirung und darauf folgende Abspaltung von Stickstoff und Wasser analog meiner Phenanthrensynthese[4]) in Nitrophenanthrencarbonsäurenitril überzuführen. Der Versuch verlief jedoch resultatlos, da der *o*-Aminobenzaldehyd in Folge seines basischen Charakters sich zur Condensation nicht befähigt zeigte. Diese vollzog sich erst in glatter Weise, als durch Einführung der Acetylgruppe die Basicität abgeschwächt war.

Zur Abspaltung der Acetylgruppe aus dem (α)-*p*-Nitrophenyl-*o*-Acetaminozimmtsäurenitril erwies sich die Einwirkung verdünnter, wie concentrirter Salzsäure als wirkungslos; auch bei Anwendung von Alkalien trat nicht die gewünschte Abspaltung ein, vielmehr wurde dadurch eine merkwürdige Umlagerung bewirkt, welche zur Bildung von (α)-Acetamino-(β)-*p*-Nitrophenylchinolin führte:



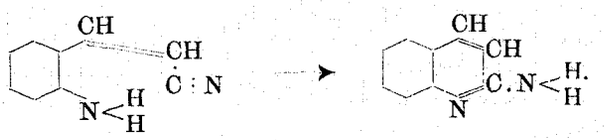
Dieselbe Umsetzung erfahren auch das phenylirte und das in der Seitenkette nicht substituirte (α)-Acetaminozimmtsäurenitril, sowie das

[1]) Ann. d. Chem. **250**, 124.
[2]) Ann. d. Chem. **250**, 160.
[3]) Diese Berichte **23**, 3134.
[4]) Diese Berichte **29**, 496.

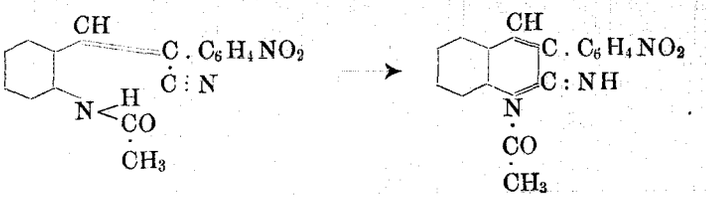
nicht acetylirte Derivat des letzteren. Es deutet nur in diesen Fällen die langsamere Vollendung der Reaction und die Nothwendigkeit einer Wärmezufuhr darauf hin, dass bei Abnahme des sauren Charakters der Seitenkette sich die Neigung zur Chinolinbildung verringert.

Dass in der That *o*-Aminozimmtsäurenitrile durch Einwirkung von Alkalien in (*α*)-Aminochinolin oder Derivate desselben übergeführt werden, geht vor allem aus der Identität des durch Umlagerung erhaltenen (*α*)-Aminochinolins mit dem nach Ephraim's Angabe[1]) dargestellten hervor, für welch' letzteres sich die Constitution in Folge seiner Bildung aus (*α*)-Phenylhydrazochinolin mit Bestimmtheit ergiebt. Ferner gelang es auch, durch Einwirkung salpetriger Säure die entsprechenden Carbostyrile zu gewinnen. Von diesen erwies sich das (*β*)-Phenylcarbostyril als identisch mit dem aus *o*-Aminobenzaldehyd und phenylessigsaurem Natrium erhaltenen Product.

Diese oben angenommene Umlagerung wird in der Weise vor sich gehen, dass bei der freien Aminoverbindung die beiden Wasserstoffatome, bei dem Acetylderivat Wasserstoff und Acetylgruppe vom Stickstoff des Aminrestes an den Stickstoff der Cyangruppe wandern, während unter gleichzeitiger Ringbildung sich die freiwerdenden Valenzen des Stickstoffs und Kohlenstoffs durch gegenseitige Bindung absättigen. Für den einfachsten Fall, für die Umlagerung von *o*-Aminozimmtsäurenitril in (*α*)-Aminochinolin würde der Vorgang in folgender Weise zu formuliren sein:



Denkbar wäre jedoch auch, dass bei der acetylirten Verbindung nur das Wasserstoffatom, oder nur die Acetylgruppe den Platz tauschen und somit ein acetylirtes Iminodihydrochinolin resultirte, z. B.:



Dagegen spricht jedoch die Identität des direct durch Umlagerung gewonnenen (*α*)-Acetamino-(*β*)-*p*-Nitrophenylchinolins mit dem durch Acetylirung des freien (*α*)-Amino-(*β*)-*p*-Nitrophenylchinolins erhaltenen.

[1]) Diese Berichte **24**, 2819.

Eine ähnliche Beweglichkeit der Acetylgruppe wurde auch schon früher beobachtet, so von Widman[1]), der beim *o*-Aminobenzylacetanilid die Wanderung der Acetylgruppe von Stickstoff zu Stickstoff nachwies.

## Experimenteller Theil.

### (α)-*p*-Nitrophenyl-*o*-Acetaminozimmtsäurenitril.

Eine Lösung von 16 Theilen *o*-Acetaminobenzaldehyd in 80 Theilen Alkohol wird zur warmen Lösung von 16 Theilen *p*-Nitrobenzylcyanid in 320 Theilen Alkohol hinzugefügt. Um das Auskrystallisiren des Nitrobenzylcyanides zu verhindern, wird das Gemisch nur auf 50—45° abgekühlt und sodann vorsichtig mit 10-procentiger Natriumalkoholatlösung versetzt, bis die bald eintretende Blaufärbung an Intensität nicht mehr zunimmt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei strahlenförmig gruppirter, gelber Nädelchen, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 214—215° (corr.) besitzen.

0.1422 g Sbst.: 0.3478 g $CO_2$, 0.0556 g $H_2O$.

0.1304 g Sbst.: 14.7 ccm N (14° und 769 mm).

$C_{17}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 66.4, H 4.2, N 13.6.
Gef. » 66.7, » 4.3, » 13.4.

Dieses Nitril ist in heissem Alkohol löslich, ungefähr im Verhältniss 1:320, ist leicht löslich in heissem Aceton, Essigester, Eisessig, schwer löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aether, unlöslich in Wasser oder Ligroïn.

Durch Suspension in concentrirter Salzsäure wird ein farbloses, in Nadeln krystallisirendes, salzsaures Salz erhalten, welches sich aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren lässt, jedoch bei Berührung mit Wasser oder beim Trocknen in der Wärme rasch dissociirt.

Alkalien führen das Nitril über in

### (α)-Acetamino-(β)-*p*-Nitrophenyl-Chinolin.

Zur Gewinnung dieses Chinolinderivates verfährt man am besten in der Weise, dass man zur Suspension von 1 Theil (α)-*p*-Nitrophenyl-*o*-acetaminozimmtsäurenitril in 30 Theilen Alkohol 1.5 Theile 11-procentiger Natronlauge hinzufügt. Unter Rothfärbung tritt allmählich Lösung ein. Nach Zusatz von 3 Theilen Wasser und verdünnter Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction krystallisirt das (α)-Acetamino-(β)-*p*-nitrophenylchinolin in farblosen, glänzenden Blättchen aus. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskop als Aggregate meist sechsseitig begrenzter, dünner Platten, welche, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 219—220° (corr.) schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure, in heissem

[1]) Journ. für prakt. Chem. **47**, 343; diese Berichte **26**, Ref. 374.

Eisessig, löslich in heissem Alkohol ungefähr im Verhältniss 1 : 50, schwer löslich in heissem Wasser, Essigester, Aceton, Benzol, Toluol, Chloroform, Aether, unlöslich in Ligroïn.

0.1876 g Subst.: 0.4567 g $CO_2$, 0.0735 g $H_2O$.
0.2210 g Subst.: 25.8 ccm N (17°, 774 mm).

$C_{17}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 66.4, H 4.2, N 13.6.
Gef. » 66.4, » 4.3, » 13.8.

### (α)-Amino-(β)-*p*-Nitrophenyl-Chinolin.

Arbeitet man in concentrirteren oder stärker alkalischen Lösungen, so erhält man meist neben dem oben besprochenen Acetylderivat noch das freie (α)-Amino-(β)-*p*-Nitrophenylchinolin. Die Trennung dieser Körper gelingt leicht durch Ausziehen mit verdünnter kalter Salzsäure, wobei nur das leicht lösliche salzsaure Salz der acetylirten Verbindung in Lösung geht.

Die Abspaltung der Acetylgruppe ist eine vollständige und man erhält ausschliesslich (α)-Amino-(β)-*p*-Nitrophenylchinolin, wenn (α)-*p*-Nitrophenyl-*o*-Acetaminozimmtsäurenitril in alkoholischer Lösung in der Wärme mit 11-procentiger Natronlauge behandelt wird. Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt auch durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure auf 100°.

Aus Alkohol krystallisirt das (α)-Amino-(β)-*p*-Nitrophenylchinolin in kleinen, derben, gelben Kryställchen, die meist die Form doppelseitig zugespitzter, flacher Stäbchen besitzen und deren Schmelzpunkt bei 258° (corr.) liegt.

0.1551 g Subst.: 0.3888 g CO, 0.0610 g $H_2O$.
0.1378 g Subst.: 16.6 ccm N (17°, 772 mm).

$C_{15}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 67.92, H 4.15, N 15.8.
Gef. » 68.30, » 4.36, » 15.9.

Die Löslichkeit der Substanz in heissem Alkohol ist annähernd 1 : 200, fast unlöslich ist sie in heissem Wasser oder Ligroïn, ziemlich leicht löslich in der Wärme in den gebräuchlichen organischen Solventien.

Das in Wasser schwer lösliche Chloroplatinat krystallisirt in flachen, dünnen Nadeln, das Pikrat in haarfeinen Nädelchen, die bei ca. 270° sich zersetzen.

Hydrochlorat, Nitrat und Sulfat sind farblos und auch in der Wärme in verdünnten Säuren schwer löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in biegsamen Nadeln, das salpetersaure in Blättchen, während das Sulfat beim Erkalten als Gallerte oder in amorphen Flocken ausfällt.

0.2076 g Subst.: 0.0997 g AgCl.
0.2424 g Subst.: 29.2 ccm N (17°, 775 mm).

$C_{15}H_{11}N_3O_2 . HCl$. Ber. Cl 11.7, N 13.9.
Gef. » 11.8, » 14.2.

Zur genaueren Charakterisirung wurde das Aminochinolin übergeführt in das ihm entsprechende

(β)-*p*-Nitrophenyl-(α)-Carbostyril.

Am besten gelingt dies in essigsaurer Lösung. 1 Theil (α)-Amino-*p*-Nitrophenylchinolin, in 6 Theilen verdünnter Essigsäure gelöst, wird mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Gasentwickelung erwärmt. Schon in der Hitze beginnt die Ausscheidung feiner, schwach gelb gefärbter Nadeln.

Dieselben schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol (Löslichkeit ungefähr 1 : 1000) bei 326° (corr.). Das (β)-*p*-Nitrophenyl-(α)-Carbostyril ist in Ligroïn unlöslich, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme nur sehr schwer löslich.

0.1374 g Sbst.: 0.3400 g $CO_2$, 0.0499 g $H_2O$.
0.1296 g Sbst.: 11.6 ccm (19°, 775 mm).

$C_{15}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 67.67, H 3.76, N 10.52.
Gef. » 67.48, » 4.03, » 10.50.

Die Ausbeuten betragen bei sämmtlichen beschriebenen Reactionen über 60 pCt. der Theorie.

(α)-Amino-(β)-Phenylchinolin.

Während in dem oben beschriebenen Falle die Bildung des Aminochinolins in 3 Phasen verläuft, konnten bei der gleichen Synthese des (α)-Amino-(β)-Phenylchinolins aus *o*-Acetylaminobenzaldehyd und Benzylcyanid trotz vielfach veränderter Versuchsbedingungen keine Zwischenproducte erhalten werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Condensation zum Zimmtsäurederivat nur in concentrirterer und stärker alkalischer Lösung, als beim nitrirten Product stattfindet und deshalb offenbar durch Secundär-Wirkungen des Alkalis die Zwischenproducte wieder weiter verwandelt werden.

Die Lösung von 1.6 Theilen *o*-Acetaminobenzaldehyd und 1.1 Theilen Benzylcyanid in 25 Theilen Alkohol wird mit 8 ccm 10-procentiger Natriumalkoholatlösung versetzt und kurze Zeit zum Kochen erwärmt. Beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser fällt beim Reiben mit dem Glasstab das (α)-Amino-(β)-Phenylchinolin in farblosen Nädelchen aus. In der Kälte geht die gleiche Reaction von statten, jedoch langsamer und unvollständiger.

Die Substanz besitzt einen an Isonitril erinnernden Geruch, krystallisirt aus Alkohol in flachen, spiessförmigen, bei 155—156° (corr.) schmelzenden Krystallen und siedet nahezu unzersetzt bei gewöhnlichem Druck oberhalb 360°. Sie ist leicht löslich in warmem

Alkohol, kaltem Aceton, Essigester, Benzol, Toluol, Chloroform, Eisessig, Aether, schwer löslich in Ligroïn oder heissem Wasser.

0.1181 g Sbst.: 0.3551 g $CO_2$, 0.0573 g $H_2O$.

0.1172 g Sbst.: 12.7 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.72.
Gef. » 82.00, » 5.39, » 12.55.

Das Chloroplatinat krystallisirt aus verdünnter salzsaurer Lösung in flachen verzweigten Nadeln, das Pikrat aus viel Alkohol in feinen Nadeln, die bei 234° schmelzen. Das salpetersaure und schwefelsaure Salz krystallisiren in dünnen biegsamen Nadeln, das Hydrochlorat ist sehr leicht löslich.

Die Ueberführung in

(β)-Phenyl-(α)-Carbostyril

gelingt auch hier am besten in essigsaurer Lösung.

0.8 Theile Phenylaminochinolin werden in 20 Theilen Wasser gelöst und nach Zugabe von 12 Theilen 6-procentiger Natriumnitritlösung bis zur Beendigung der Gasentwickelung auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisiren farblose Nädelchen aus, welche bei 235° (corr.) schmelzen. In Alkohol sind dieselben ungefähr im Verhältniss 1 : 60 löslich, leicht löslich in warmem Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform, schwer löslich in Benzol, Toluol, Ligroïn, Aether, und nahezu unlöslich in Wasser.

0.1243 g Sbst.: 0.3692 g $CO_2$, 0.0574 g $H_2O$.

0.1819 g Sbst.: 9.8 ccm N (15°, 763 mm).

$C_{15}H_{11}NO$. Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.33.
Gef. » 81.0, » 5.1, » 6.34.

Die gleiche Substanz wurde auch noch auf anderem Wege erhalten. Erhitzt man berechnete Mengen von o-Aminobenzaldehyd mit bei 130° getrocknetem phenylessigsaurem Natrium ca. 5 Stunden auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwas Chlorzink, so erhält man, nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Wasser zerstört ist, eine in Nadeln krystallisirende, bei 235° (corr.) schmelzende Substanz. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Phenylcarbostyrils, mit welchem es sich auch bei genauerer Untersuchung identisch zeigte.

0.1400 g Sbst.: 0.4163 g $CO_2$, 0.0682 g $H_2O$.

0.1318 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{15}H_{11}NO$. Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.33.
Gef. » 81.1, » 5.4, » 6.36.

Das zur Umlagerung in α-Aminochinolin geeignete o-Acetaminozimmtsäurenitril konnte nicht durch Condensation von o-Acetaminobenzaldehyd mit Acetonitril erhalten werden. Dagegen liess es sich durch Reduction des aus o-Nitrozimmtsäure dargestellten o-Nitrozimmtsäurenitrils gewinnen.

### o-Nitrozimmtsäureamid.

50 g o-Nitrozimmtsäure werden nach der Vorschrift von E. Fischer und Kurzel[1]) in kleinen Portionen abwechselnd mit Phosphorpentachlorid in 50 ccm Phosphoroxychlorid in der Weise eingetragen, dass erst nach erfolgter Lösung der Zusatz der betreffenden Substanz wieder erneuert wird. Die Masse erwärmt sich dabei schwach und es resultirt eine rothbraun gefärbte Lösung. Nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids im Vacuum hinterbleibt ein bald krystallinisch erstarrendes, rothes Oel, welches mit 300 ccm trocknem Benzol aufgenommen wird. Leitet man in diese Lösung einen lebhaften Strom trocknen Ammoniakgases, so fällt neben Chlorammonium das bisher unbekannte o-Nitrozimmtsäureamid in fast farblosen Krystallen nieder. Die auf dem Filter gesammelte Masse wird in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Amid in farblosen, flachen Nadeln aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser (Löslichkeit annähernd 1 : 100) gereinigt, bei 185° (corr.) schmelzen.

Aus 50 g Säure wurden 38 g Amid erhalten. Dasselbe ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Toluol, Benzol, Essigester, Chloroform, Aether, unlöslich in Ligroïn.

0.1372 g Sbst.: 0.2801 g $CO_2$, 0.0538 g $H_2O$.
0.1785 g Sbst.: 22.7 ccm N, (18°, 769 mm).

$C_9H_8N_2O_3$. Ber. C 56.24, H 4.16, N 14.58.
Gef. » 55.67, » 4.35, » 14.79.

### o-Nitrozimmtsäurenitril.

Aus dem Amid lässt sich das Nitril nach der Methode von Michaelis und Siebert[2]) sowohl durch Erwärmen mit Thionylchlorid wie durch Destillation mit Phosphorpentoxyd gewinnen. Letztere Darstellungsweise ist jedoch des reineren Endproductes wegen vorzuziehen.

#### I. Darstellung mittels Thionylchlorid.

5 g o-Nitrozimmtsäureamid werden in 250 ccm trocknem Toluol suspendirt und nach Zugabe von 3 ccm Thionylchlorid am Rückflusskühler mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr zum Sieden erwärmt, bis die Gasentwickelung beendet und alles Amid in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird von dem gebildeten Harz abfiltrirt, und das Benzol im Vacuum verdampft. Es hinterbleibt ein gelbliches, bald krystallisirendes Oel, das sich jedoch nur schwer durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser reinigen lässt.

[1]) Diese Berichte 16, 34.
[2]) Ann. d. Chem. 274, 312.

II. Darstellung durch Destillation mit Phosphorpentoxyd.

Gleiche Mengen *o*-Nitrozimmtsäureamid und Phosphorpentoxyd werden in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage innig gemischt und unter Evacuiren im Oelbade langsam auf 210° erhitzt. Bei ca. 130° beginnt die Masse zu reagiren, indem sie sich bräunt und schliesslich zu einer kohligen Masse zusammensintert. Bei 7—8 mm Druck geht die Hauptmenge des gebildeten Nitrils bei 194—196° als rasch in der Vorlage erstarrendes, fast farbloses Oel über. Sobald das Thermometer im Innern des Gefässes unter 190° sinkt, ist die Destillation fast vollkommen beendet und es können nur noch geringe Mengen durch Erhitzen über freier Flamme gewonnen werden.

Die Ausbeute beträgt 65—70 pCt. der Theorie. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser (Löslichkeit ungefähr 1 : 460) erhält man die Substanz völlig rein. Dieselbe schmilzt bei 92° (corr.) und krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln, die schon beim Trocknen an der Luft ihren Glanz verlieren.

Das Nitril ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich nur in kaltem Ligroïn.

0.1584 g Sbst.: 0.3594 g $CO_2$, 0.0516 g $H_2O$.
0.2663 g Sbst.: 35.6 ccm N (14°, 776 mm).

$C_9H_6N_2O_2$. Ber. C 62.06, H 3.4, N 16.09.
Gef. » 61.88, » 3.6, » 16.06.

*o*-Aminozimmtsäurenitril.

8.5 g *o*-Nitrozimmtsäurenitril werden in 120 ccm Alkohol gelöst und unter gelindem Erwärmen durch Zugabe von 11 g Zinn und 50 ccm concentrirter Salzsäure reducirt. Nachdem im Vacuum der Alkohol verdampft ist, krystallisirt das Zinndoppelsalz aus, welches auf Zusatz von Wasser in Lösung geht. Die event. von noch unverändertem Ausgangsproduct abfiltrirte Lösung wird mit starker Natronlauge übersättigt, bis das ausgefallene Zinn wieder in Lösung geht, was äusserlich leicht an dem Farbenumschlag von Citronengelb in Eigelb erkannt werden kann.

Die durch Umkrystallisiren aus Wasser (Löslichkeit ungefähr 1 : 125) gereinigte Substanz schmilzt bei 134—135° (corr.) und besteht aus dünnen, schwach gelb gefärbten Blättchen, welche in der Wärme langsam sublimiren und ebenso wie die alkoholische und ätherische Lösung eine gelbgrüne Fluorescenz besitzen.

0.1340 g Sbst.: 0.3677 g $CO_2$, 0.0708 g $H_2O$.
0.1563 g Sbst.: 25.5 ccm N (16°, 772 mm).

$C_9H_8N_2$. Ber. C 75.00, H 5.50, N 19.44.
Gef. » 74.83, » 5.87, » 19.33.

In Aceton, Essigester, Chloroform, Aether, heissem Alkohol, Benzol, Toluol ist das Amid leicht löslich, schwer löslich in Ligroïn.

Das in Alkohol schwer lösliche, in rhombischen Täfelchen krystallisirende Pikrat schmilzt bei 192—193° (corr.). Das Chloroplatinat besteht aus charakteristischen, federartig verfilzten Nädelchen. Das Hydrochlorat und Nitrat krystallisiren in langen Spiessen, das Sulfat in länglichen Tafeln. Von diesen Salzen ist das Sulfat am leichtesten, das Nitrat am schwersten in verdünnten Säuren löslich.

Durch salpetrige Säure wird ein dunkelrothes, stark nach Zimmt riechendes, in verdünnter Natronlauge lösliches Oel erhalten. Aus der alkalischen Lösung scheidet Kohlensäure röthliche Flocken ab.

### *o*-Acetaminozimmtsäurenitril.

*o*-Aminozimmtsäure wird mit der 4—5-fachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Zuerst tritt Lösung ein, und beim Abkühlen erfolgt die Ausscheidung feiner, farbloser Nadeln. Der Ueberschuss an Essigsäureanhydrid wird entweder durch wiederholtes Auswaschen mit Benzol und Ligroïn, oder durch Versetzen mit Wasser und Neutralisiren mit Soda entfernt und die Acetylverbindung durch Umkrystallisiren aus Toluol (Löslichkeit ca. 1 : 40) gereinigt.

0.1575 g Sbst.: 0.4096 g $CO_2$, 0.0788 g $H_2O$.
0.1593 g Sbst.: 21.4 ccm N (16°, 737 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_1$. Ber. C 70.96, H 5.36, N 15.05.
Gef. » 70.92, » 5.56, » 15.17.

Die Ausbeute beträgt 95 pCt. der Theorie. Die Substanz schmilzt bei 172—174° (corr.) und sublimirt in dünnen, farblosen Nadeln. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther, Eisessig, Chloroform, Aether, schwer löslich in Benzol, Toluol, fast unlöslich in Ligroïn.

### (α)-Aminochinolin.

Sowohl aus dem nicht acetylirten, wie aus dem acetylirten Zimmtsäurenitril lässt sich durch Einwirkung von Alkalien (α)-Aminochinolin gewinnen. Die Ringschliessung erfolgt in glatter Weise, wenn man eines dieser beiden Producte mit ca. 50-facher Menge 10-procentigen Natriumalkoholats 3 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wird der Alkohol verjagt, und aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Abkühlen das (α)-Aminochinolin anfangs als milchige Trübung, sodann aber in prächtigen, glänzenden Schuppen aus. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. der Theorie.

0.1281 g Sbst.: 0.3475 g $CO_2$, 0.0670 $H_2O$.
0.1436 g Sbst.: 24.5 ccm N (17°, 749 mm).

$C_9H_8N_2$. Ber. C 75.00, H 5.5, N 19.44.
Gef. » 74.76, » 5.81, » 19.50.

Im Gegensatz zu den Angaben Ephraim's[1]) stellt das (α)-Aminochinolin eine aus Wasser sehr gut krystallisirende Substanz dar, es ist sublimirbar und schmilzt bei 129° (corr.). Ephraim giebt den Schmelzpunkt 114° an. Es scheint jedoch, dass Ephraim ein unreines Product und auch dieses nur in geringer Menge in Händen hatte; denn in seiner Abhandlung finden sich als einzige analytischen Angaben nur eine Stickstoffbestimmung des Pikrates, sowie eine Platinbestimmung des Chloroplatinats. Durch eine Wiederholung der Ephraim'schen Versuche fand ich meine Beobachtung über das Verhalten und den Schmelzpunkt des (α)-Aminochinolins bestätigt. Dasselbe ist in Wasser löslich im Verhältniss 1 : 50 und kann aus den wässrigen Mutterlaugen, welche noch ca. 1 pCt. Aminochinolin enthalten, durch concentrirte Natronlauge krystallinisch gefällt werden. In Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Essigester und Chloroform ist es leicht löslich, schwer löslich in kaltem Benzol, Toluol und Ligroïn. Das Hydrochlorat ist in Wasser sehr leicht löslich; das Nitrat krystallisirt bei längerem Stehen der schwach salpetersauren Lösung in Nadeln, das in kalter verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Sulfat in flachen Spiessen. Das Chloroplatinat stellt vielfach verzweigte Nädelchen dar, das Pikrat, schwer löslich in Alkohol, flache Stäbchen, welche bei 250—253° (corr.) sich zersetzen.

---

## 218. A. Klages und Paul Allendorff: Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure.

(Eingegangen am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Gelegentlich von Versuchen, aus dem Methylphenylcarbinol Wasser abzuspalten, machten wir die Beobachtung, dass ein solcher, vermeintlich reiner Alkohol mit syrupöser Phosphorsäure Krystalle lieferte. Dieselben wurden analysirt und zeigten einen Phosphorgehalt, der annähernd auf die Formel eines sauren Phosphorsäureesters stimmte. Die erhaltene Substanzmenge war jedoch nur sehr klein und gestattete zunächst keine weitere Untersuchung. Wir stellten daher eine grössere Menge Carbinol aus Acetophenon her und behandelten dasselbe mit Phosphorsäure. Wir erhielten keine Spur der Krystalle, dagegen trat schon in der Kälte Abspaltung von Wasser und Bildung von Styrol ein, das sich leicht durch seinen Siedepunkt erkennen liess. Ein Theil des Styrols wurde bei dieser Reaction sofort zu Metastyrol polymerisirt.

[1]) Diese Berichte **24**, 2819.

Dieses negative Resultat brachte uns auf die Vermuthung, dass die erhaltenen Krystalle garnicht aus dem Carbinol entstanden waren, sondern einer Verunreinigung desselben ihre Existenz verdankten. Und diese Ansicht wurde sofort bestätigt durch das Verhalten des Acetophenons gegen Phosphorsäure. Reines Acetophenon erstarrte unter lebhafter Erwärmung beim Vermischen mit syrupöser Phosphorsäure zu einem festen Krystallbrei.

Ohne Zweifel enthielt das früher benutzte Carbinol unverändertes Acetophenon.

Die entstandene Phosphorsäureverbindung konnte nun genau untersucht werden. Sie besass die Zusammensetzung:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + H_3PO_4,$$

bestand sonach aus 1 Mol. des Ketons und 1 Mol. Orthophosphorsäure.

Wie das Acetophenon, so verhalten sich auch andere aromatische Ketone, welche die Acetylgruppe enthalten. Das Aceto-*p*-Xylol und Aceto-*m*-Xylol lieferte eine Doppelverbindung, und ebenso verhielt sich das Acetopseudocumol. Auch das Acetothiënon vereinigt sich mit Phosphorsäure unter Erwärmung.

Ob die Bildung derartiger Additionsproducte der Acetylgruppe eigen ist, oder auch anderen Fettsäureresten zukommt, muss noch entschieden werden.

Benzophenon liefert keine Doppelverbindung mit Phosphorsäure.

Was die Charakteristik der Verbindungen anbelangt, so sind es lockere Additionsproducte, die durch Wasser leicht in die Componenten zerlegt werden. Ebenso wirkt Alkohol; in wasserfreiem Aether sind die Verbindungen dagegen mehr oder weniger löslich und können daraus umkrystallisirt werden. Sie krystallisiren ausgezeichnet, sind wenig hygroskopisch, dunsten aber an der Luft das Keton allmählich ab. Bei der trocknen Destillation wird dasselbe ebenfalls abgespalten.

Eine Structurformel für diese Doppelverbindungen können wir z. Z. nicht geben. Anhaltspunkte über ihre Bindungsverhältnisse liessen sich nicht erhalten, da die Verbindungen mit der grössten Leichtigkeit in ihre Componenten zerfallen. Man betrachtet sie daher wohl am besten als lockere Additionsproducte.

Es sind auch in der Literatur eine ganze Reihe von Fällen bekannt, bei denen man von der Aufstellung einer Constitutionsformel Abstand genommen hat. Dahin gehören die Verbindungen von Chloral mit Phenolen[1]), das Additionsproduct von Salicylid und Chloroform[2]), die Verbindungen aus Pikrinsäure und Kohlenwasserstoffen u. s. w.

In die Kategorie dieser Substanzen wollen wir auch die Doppelverbindungen der Ketone mit Phosphorsäure einstellen.

---

[1]) G. 13, 272. [2]) Diese Berichte 25, 3512.

Die Doppelverbindungen der Ketone können entweder in der Weise erhalten werden, dass man krystallisirte Orthophosphorsäure schmilzt, die überschmolzene Lösung abkühlt und das Keton hinzusetzt, oder aber einfacher, indem man annähernd molekulare Mengen syrupöser Phosphorsäure und Keton mischt. Es findet dann zunächst Auflösung des Ketons statt und darauf beginnt unter Erwärmung die Abscheidung der Doppelverbindung. Wir haben die Doppelverbindung mit einem Ueberschuss von Keton dargestellt, die feste Krystallmasse mit Aether ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und nach 12 Stunden analysirt.

Die Phosphorsäureverbindung des Acetophenons krystallisirt aus Aether beim Verdunsten desselben in langen Nadeln. Sie ist in Aether ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 88—90°.

$C_8H_8O . H_3PO_4$. Ber. P 14.2. Gef. P 14.1.

Destillirt man die Doppelverbindung oder erhitzt dieselbe längere Zeit unter Rückfluss, so tritt in geringer Menge Benzoësäure auf. Benzol konnte nicht nachgewiesen werden.

### Doppelverbindung des Aceto-*p*-xylols.

Das Aceto-*p*-xylol wurde nach der Methode von Friedel-Crafts gewonnen. Es siedet unter 18 mm Druck bei 112°, bei gewöhnlichem Druck bei 224—225°. Chinolin unter denselben Bedingungen siedete bei 229—230° (statt 238° bei 760 mm). Der corr. Siedepunkt des Ketons liegt also bei 232—233° bei 760 mm.

Die Phosphorsäureverbindung ist in Aether in der Kälte schwer löslich. Sie schmilzt bei 82—83°.

$C_{10}H_{12}O . H_3PO_4$. Ber. P 12.6. Gef. P 12.6.

Wird diese Doppelverbindung 6—8 Stunden über freier Flamme erhitzt, so tritt in geringem Umfange eine Abspaltung der Acetylgruppe ein. Durch Destillation mit Wasserdampf liess sich aus dem Reactionsproduct ein Kohlenwasserstoff abscheiden, welcher durch seinen Sdp. 130—140° und besonders durch die Darstellung seiner Trinitroverbindung mit Sicherheit als *p*-Xylol erkannt wurde.

Dieselbe wurde leicht erhalten durch kurzes Kochen des Kohlenwasserstoffes mit einem Gemisch von 1 Volumen rauchender Salpetersäure (D. 1.5), 1 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen Eisessig unter Rückfluss.

Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die abgesogen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie zeigten einen Schmp. 139°, sind demnach 2,3,6-Trinitro-*p*-xylol[1]).

[1]) Diese Berichte 19, 145.

Die Doppelverbindung des Acetopseudocumols schmilzt bei 132—133°.

$C_{11}H_{14}O . H_3PO_4$. Ber. P 11.9. Gef. P 11.9.

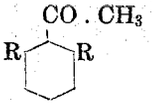
Sie ist in kaltem Aether ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus der warmen Lösung beim Erkalten ab.

Auch das Acetothiënon vereinigt sich mit grösster Leichtigkeit mit Phosphorsäure zu einer Doppelverbindung.

Dieselbe schmilzt nicht scharf von 92—96°. Sie ist in Aether ziemlich leicht löslich.

$C_6H_6SO . H_3PO_4$. Ber. P 13.8. Gef. P 14.7.

Der Phosphorsäuregehalt wurde etwas zu hoch gefunden. Ohne Zweifel hatte sich ein Theil des Ketons verflüchtigt, da die Verbindung erst nach 3-tägigem Stehen im Exsiccator analysirt wurde.

Keine Doppelverbindungen mit Phosphorsäure liefern das Acetomesitylen und eine Anzahl methylirter Acetophenone, die die Methyle in *o-o*-Stellung zur Acetylgruppe enthalten, die also Ketone vom Typus:  sind.

Es gewinnt dadurch die Bildung der Doppelverbindungen an Interesse und tritt in Beziehung zu der Beobachtung von Hantzsch und Victor Meyer[1]), dass *o-o*-substituirte Ketone nicht im Stande sind, Oxime und Hydrazone zu bilden. Die Ursache dieser Erscheinung erblickt Victor Meyer in der Raumerfüllung der beiden orthoständigen Substituenten, die eine Vergrösserung des mittelständigen Atomcomplexes hindern.

Auch die Bildung der Doppelverbindungen scheint durch solche sterische Verhältnisse beschränkt zu sein. Es seien kurz die Fälle angeführt, in denen keine Doppelverbindungen erhalten wurden; es sind dies das Acetomesitylen, das Diacetomesitylen, das Acetodurol, Diacetodurol und Acetoisodurol, also Ketone, in denen die beiden Orthostellen zur Acetylgruppe durch Methyle ersetzt sind.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

[1]) Baum, Dissert. Heidelberg 1896.

## 219. Br. Pawlewski: Erwiderung in Bezug auf das Allofluoresceïn.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Ich bin nicht in der Lage, Hrn. R. Meyer[1]) im Besonderen auf seine gegen mich gerichteten Bemerkungen zu antworten, will auch nicht die Geschichte des Isophenolphtaleïns und die Frage, inwiefern die von mir angegebene Formel des Körpers $C_{26}H_{18}O_4$ den elementaren Begriffen der Benzolchemie entspricht oder nicht entspricht, berühren; ich beabsichtige, hier nur einige Erklärungen betreffs des sogenannten Allofluoresceïns zu bringen.

Vom Allofluoresceïn gebe ich an[2]), dass man dasselbe »als vollkommen weisses, amorphes Pulver« erhalten kann, welches in alkalischen Lösungen schön fluorescirt und nicht nur in Gestalt einer »schellackähnlichen Substanz«. Heute kann ich hinzufügen, dass sich dieses amorphe, weisse Pulver unter dem Mikroskop als ein krystallinischer Körper erweist und dass sich auch aus dem gelblichen Product beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren bei 130—150° farblose Krystalle ausscheiden, die in Lösungen schön fluoresciren; unter diesen Krystallen kann man unter dem Mikroskop schön ausgebildete, rhombische Tafeln mit scharf abgestumpften Kanten unterscheiden. Da es mir nicht gelingen wollte, diesen Körper zu acetyliren oder zu benzoyliren, sehe ich die von mir für das Allofluoresceïn angenommene Formel für richtig an. Aehnliche, jedoch nicht fluorescirende Körper erhält man aus Pyrokatechin und Hydrochinon, aber gleich bedeutend reiner als Allofluoresceïn.

Die Ursache der Fluorescenz habe ich bisher nicht ermittelt, und die Asymmetrie der angenommenen Formel wurde nicht erwiesen — diese Feststellungen sind jedoch im gegebenen Falle nicht besonders leicht. Dass Hr. R. Meyer das Allofluoresceïn den Körpern problematischer Natur zuzählt, dem kann ich nicht beisteuern. Für mich existirt in diesem Falle die problematische Natur nicht.

Lemberg, 12. Mai 1898.

[1]) Diese Berichte 31, 510. [2]) Diese Berichte 28, 2360.

## 220. L. Vanino und F. Treubert: Ueber eine neue Bestimmung des Wismuths.

[Mittheilung aus d. chem. Labor. d. Kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]
(Eingeg. am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Wenn man eine Wismuthsalzlösung mit alkalischer Formaldehydlösung zusammenbringt und dieselbe unter stetem Umrühren erwärmt, so wird sämmtliches Wismuth als Metall ausgeschieden.

Diese Thatsache ermöglicht eine quantitative Bestimmung des Wismuths, welche an Genauigkeit den in Verwendung stehenden Bestimmungsmethoden nicht nachsteht, an Bequemlichkeit und Einfachheit der Ausführung viele davon übertrifft.

Zur Ausführung der Analyse erwärmt man die schwach saure Wismuthsalzlösung mit Formalin und einem starken Ueberschuss von Natronlauge (10 pCt.) unter Umrühren auf dem Wasserbade, bis sich die über den Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen geklärt hat, und erhitzt schliesslich wenige Minuten unter erneutem Zusatz von Formaldehyd und Alkali auf offener Flamme. Hierauf decantirt man wiederholt mit Wasser, kocht abermals, sucht das theils pulverig, theils schwammig abgeschiedene Wismuth durch Drücken und Reiben mit dem Glasstab grösstentheils zu metallischen Klümpchen zu vereinigen, sammelt die Metallpartikelchen auf einem gewogenen Filter oder Gooch, wäscht mit absolutem Alkohol nach, trocknet bei 105° und wägt. Dabei möchten wir nicht unerwähnt lassen, dass hier und da, besonders bei zu langem Kochen über der freien Flamme eine Gelbfärbung der Flüssigkeit eintreten kann, die jedoch keinen Einfluss auf das Resultat der Analysen ausübt.

Analysen.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. Ang. Subst.: | 1.278 Wismuthnitrat | = 0.5491 Bi. | | |
| Gefunden: | 1. 0.5494 Bi | = 42.99 pCt. | Theorie: | 42.96 pCt. |
| | 2. 0.5495 Bi | = 43.00 pCt. | Theorie: | 42.96 pCt. |
| | 3. 0.5485 Bi | = 42.92 pCt. | Theorie: | 42.96 pCt. |
| II. Ang. Subst.: | 1.7356 Wismuthnitrat | = 0.7457 Bi. | | |
| Gefunden: | 1. 0.7463 Bi | = 43.00 pCt. | Theorie: | 42.96 pCt. |
| | 2. 0.7447 Bi | = 42.91 pCt. | Theorie: | 42.96 pCt. |
| | 3. 0.7457 Bi | = 42.96 pCt. | Theorie: | 42.96 pCt. |

Selbstverständlich kann man auf Grund dieser Reaction eine Trennung des Wismuths von anderen Metallen, wie Aluminium, Zink etc., ausführen, worüber wir später berichten werden.

## 221. Robert Schiff: Ueber die tautomeren Formen der α-Ketonsäureester.

(Eingeg. am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor Kurzem[1]) zeigte ich, dass unter dem Einflusse minimaler Mengen trocknen Natriumäthylats die Ketoformen der Benzal-Anilin-β-Ketonsäureester und ähnlicher Verbindungen in die entsprechenden Enolformen umgewandelt werden.

Die kräftige enolisirende Wirkung des Natriumäthylats wurde seitdem noch an einer Reihe von Verbindungen constatirt, deren tautomere Formen isolirt werden konnten und über welche ich nächstens Weiteres berichten werde.

Ich erwähnte[1]) schon, dass jene enolisirende Wirkung des Natriumäthylats mich vermuthen liess, dass reiner, weil in Gegenwart des Aethylats entstandener, Acetessigester der Enolform (Oxycrotonsäureform) entsprechen müsse und dass der Ester von Kahlbaum diese Voraussetzung vollkommen bestätigt hat, während die Producte anderer Fabriken als Keto-Enol-Mischformen erkannt wurden. Es ist hier noch hinzuzufügen, dass auch die »Farbwerke« in Höchst einen Acetessigester darstellen, welcher sich bei der Untersuchung einer mir gütigst übersandten Probe als reiner Enolester zu erkennen gegeben hat.

Ist nun die Ansicht richtig, dass alle tautomerisirbaren, unter dem Einflusse von Natriumäthylat sich bildenden Körper Enolformen sind, so müssen auch die synthetisch mittelst Natriumäthylat darstellbaren sogenannten α-Ketonester, wie Oxalessigester, Acetylbrenztraubensäureester, Benzoylbrenztraubensäureester und ähnliche, Enolformen darstellen, und müsste z. B. letzterem in freiem Zustande die Formel

$$C_6H_5 . CO . CH : C(OH) . COOC_2H_5$$

zukommen. Natürlich könnte der Ester, wie dies auch beim Acetessigester der Fall ist, auf primäre Basen, Aldehyde etc. in der bisher ausschliesslich angenommenen tautomeren Ketoform

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5$$

reagiren.

Für die Natriumverbindungen dieser und auch anderer Ketoester wird wohl schon lange von der Mehrzahl der Fachgenossen die Hydroxylform als die wahrscheinlichere betrachtet, aber obgleich die angeführten sogenannten α-Ketoester sogar in Benzollösungen mit ätherischem Eisenchlorid alle sogleich kräftige Färbungen geben, hat

[1]) Diese Berichte 31, 602.

man doch stets an ihrer Formulirung als Ketoester festgehalten[1]). Nur J. W. Brühl[2]) hat auf Grund seiner spektrometrischen Befunde für Oxalessigester und für den Acetylbrenztraubensäureester (Acetonoxalester) die Enolformen befürwortet.

Es ist mir bisher allerdings nicht geglückt, diese Ester zu tautomerisiren, weder in freiem Zustande noch in ihren Benzal-Anilineinwirkungsproducten[3]), hingegen habe ich auf andere Weise ihre Existenz als Enolester nachweisen können.

Enthalten diese Körper wirklich die Gruppe

$$:C(OH).COOC_2H_5,$$

so sind sie dem Aethylidenmilchsäureester

$$CH_3.CH(OH).COOC_2H_5$$

vergleichbar, dieser aber bildet, wie alle von Wallach[4]) untersuchten, ähnlich constituirten Oxysäuren, mit Chloral das entsprechende Chloralid:

$$CH_3.CH\overset{O}{<}CO.CH.CCl_3.$$

Sind also die mittelst Natriumäthylat synthetisirten sogenannten $\alpha$-Ketoester wirklich ungesättigte $\alpha$-Oxysäureester, so müssen auch die zugehörigen Chloralide darstellbar sein.

Das Experiment hat diese Induction vollkommen gerechtfertigt.

### Acetylbrenztraubensäure-Chloralid.

Acetylbrenztraubensäureester wird mit einem Ueberschusse (etwa 3 Mol.) wasserfreien Chlorals im geschlossenen Rohre zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Der flüssige braune Rohrinhalt wird mit Wasser versetzt, wobei ein Oel zurückbleibt, das getrennt und sich selbst überlassen nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird der Körper aus Benzol umkrystallisirt, woraus er sich in kleinen, harten, glänzenden Krystallen ausscheidet, welche bei 137—138° unzersetzt schmelzen.

Es ist dies das Chloralid der Acetonoxalsäure:

$$CH_3.CO.CH:C\overset{O}{<}CO.CH.CCl_3.$$

$C_7H_5Cl_3O_4$. Ber. C 32.37, H 1.92, Cl 41.04.
Gef. » 32.67, » 2.17, » 40.94.

---

[1]) Die ohne Beisein von Natriumäthylat entstehende Brenztraubensäure giebt keine Färbung mit $FeCl_3$ und ist, wie es scheint, eine wahre Ketoverbindung. Zu demselben Schlusse gelangt auch J. W. Brühl (a. a. O.). Siehe auch die folgende Abhandlung.

[2]) Journ. für prakt. Chem. (1894) **50**, 160, 177, 203.

[3]) Siehe folgende Mittheilung.

[4]) Ann. d. Chem. **193**, 1.

Die Verbindung ist in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether ziemlich löslich, sehr wenig in siedendem Ligroïn und in kaltem Benzol, in siedendem Benzol aber reichlich löslich.

Benzoylbrenztraubensäure-Chloralid.

Der Ester wurde mit wasserfreiem Chloral (3 Mol.) zwei Stunden lang auf 150° erhitzt. Der feste röthliche Rohrinhalt wurde mit Wasser zersetzt, wobei eine halbfeste Masse zurückblieb, welche sich aus Benzol, auf Ligroïnzusatz, in derben farblosen Krystallen ausschied. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der vorigen Verbindung ähnlich. Schmp. 197—198°.

Es ist dies das Chloralid der Acetophenonoxalsäure:

$$C_6H_5 . CO . CH : C(-O-) . COO . CH . CCl_3.$$

$C_{12}H_7Cl_3O_4$. Ber. C 44.80, H 2.18, Cl 33.12.
Gef. » 45.02, » 2.44, » 33.09.

Oxalessigester, in ähnlicher Weise behandelt, bildet ebenfalls leicht das entsprechende Chloralid; da ich dasselbe aber bisher nur ölförmig erhalten habe, so habe ich es noch nicht analysiren können.

Nach dem Vorgebrachten glaube ich, dass die mittelst Natriumäthylat synthetisirten, sogenannten α-Ketonsäureester wohl richtiger als »ungesättigte α-Oxysäureester« zu bezeichnen wären.

Pisa, 12. Mai 1898.

## 222. Robert Schiff und L. Gigli: Einwirkung von Benzalanilin auf ungesättigte α-Oxysäureester.

(Eingeg. am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im vergangenen Jahre wurde gezeigt[1]), dass Acetessigester und Oxalessigester sich mit Benzalanilin und ähnlichen Basen verbinden, wobei im letzteren Falle, unter Alkoholaustritt, Condensationsproducte entstehen, welche als substituirte Bihydro-biketo-Pyrrole angesprochen wurden.

Auf Grund der von dem Einen von uns schon mitgetheilten[2]) oder noch mitzutheilenden Beobachtungen kann allgemein angenommen werden, dass die Gruppen

$$.CO.CH_2.CO. \quad \text{und} \quad .CH_2.CO.CO.$$

und ihre tautomeren Enolformen

$$.CO.CH:C(OH). \quad \text{und} \quad .CH:C(OH).CO.$$

[1]) R. Schiff und Bertini, diese Berichte 30, 601.
[2]) Diese Berichte 31, 205, 601.

die sie enthaltenden Verbindungen befähigen, Benzalanilin direct anzulagern.

Nach dem in der vorhergehenden Notiz Mitgetheilten glauben wir die letztere dieser Gruppirungen in den mit Natriumalkoholat synthetisirten sogenannten α-Ketonsäureestern annehmen zu sollen, sodass die erwähnte von Schiff und Bertini beschriebene Condensation des Oxalessigesters wie folgt zu formuliren wäre:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH{:}N.C_6H_5 \\ + \\ COOC_2H_5.CH{:}C(OH).COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} N.C_6H_5 \\ C_6H_5.HC \quad CO \\ COOC_2H_5.C{=}C.OH \end{array} + C_2H_6O.$$

Es wäre dies die Enolform des Biphenyl-bihydro-biketo-Pyrrolcarbonsäureesters, welche man auch als ein Oxypyrrolon ansehen könnte. Die Verbindung giebt in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid tiefrothe Färbung. Mit Hydroxylamin geht auch hier, wie dies bei fast allen tautomerisirbaren Enolformen beobachtet worden ist, die Enolform in die Ketoform über, welche oximirt wird.

Zur Verallgemeinerung der erwähnten Reaction haben wir einige weitere Säureester dieser Gruppe auf ihr Verhalten zu substituirten Alkyliden-Iminbasen untersucht.

### Acetonoxalsäureester und Benzalanilin.

Aequimolekulare Mengen der beiden Verbindungen wurden auf dem Wasserbade zusammen geschmolzen. Es entweichen Alkoholdämpfe, und bald wird die Masse fest. Die Substanz ist schwer zu reinigen, denn sie ist in fast allen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Aus siedendem Amylalkohol erhält man weisse, bei 239—240° sich zersetzende Nadeln, welche in Benzol mit ätherischem Eisenchlorid blutrothe Färbung geben. Die Verbindung hat sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH{:}N.C_6H_5 \\ + \\ CH_3.CO.CH{:}C(OH).COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} N.C_6H_5 \\ C_6H_5.HC \quad CO \\ CH_3.CO.C{=}C.OH \end{array} + C_2H_6O$$

und ist wohl als Enolform des Bihydro-biphenyl-biketo-Acetylpyrrols aufzufassen.

$C_{18}H_{15}NO_3$. Ber. C 73.72, H 5.12.
Gef. » 74.03, » 5.70.

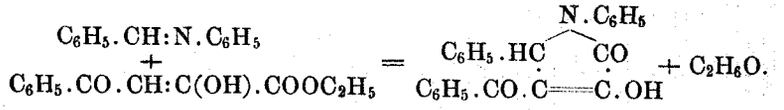
Durch Erwärmen mit Alkohol und freiem Hydroxylamin im Ueberschusse erhielten wir ein in den gebräuchlichen Solventien sehr schwerlösliches Oxim, das am besten aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol umkrystallisirt wird. Schmp. 213—215°.

$C_{18}H_{15}NO_2(NOH)$. Ber. C 70.13, H 5.19.
Gef. » 69.94, » 5.42.

### Acetophenonoxalester und Benzalanilin.

Das auf dem Wasserbade geschmolzene gleichmolekulare Gemisch der Ingredientien wird nach kurzer Zeit, unter Entwickelung von Alkoholdämpfen, fest. Man krystallisirt aus viel siedendem Alkohol um und erhält so gelblich-weisse, bei 250—252° sich zersetzende, in den meisten Solventien schwerlösliche Krystalle.

Mit ätherischem Eisenchlorid giebt die Substanz in Benzol intensive blutrothe Färbung:



Wir betrachten sie als die Enolform des Bihydro-biphenyl-biketo-Benzoylpyrrols.

$C_{23}H_{17}NO_3$. Ber. C 77.74, H 4.79.
Gef. » 77.72, » 5.11.

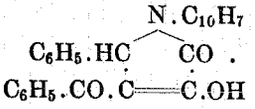
Das mit freiem Hydroxylamin entstehende, bei 213—215° sich zersetzende Oxim wird am besten durch Zusatz von Ligroïn zu seiner Benzollösung rein erhalten.

$C_{23}H_{17}NO_2(NOH)$. Ber. C 74.59, H 4.86.
Gef. » 74.51, » 5.35.

### Acetophenonoxalester und Benzal-β-Naphtylamin.

Aus einer kalt bereiteten Lösung gleichmolekularer Mengen der Ingredientien scheidet sich nach einiger Zeit ein in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Körper ab, der aus heissem Xylol umkrystallisirt wurde. Zersetzungspunkt 252—254°.

Die Substanz giebt in Benzol mit ätherischem Eisenchlorid blutrothe Färbung und ist in Analogie mit den bisher erwähnten Verbindungen als Enolform des Bihydro-biketo-phenyl-β-naphtyl-Benzoylpyrrols aufzufassen.



$C_{27}H_{19}NO_3$. Ber. C 80.00, H 4.70.
Gef. » 80.33, » 4.86.

### Synthese des Benzalacetonoxalsäureesters.

Um noch ein weiteres Beispiel der hier betrachteten Reaction anführen zu können, wurde der bisher nicht bekannte Benzalacetonoxalester dargestellt. Zu einer gut gekühlten, absolut alkoholischen Lösung von Natriumäthylat wird die entsprechende Menge eines gleichmolekularen Gemisches von Benzalaceton und Oxalsäureester portionenweise hinzugegeben.

Nach 12 Stunden hat sich das Natriumsalz des gewünschten Esters als compacte gelbe Masse abgeschieden, zu welcher man ohne vorherige Filtration 2—3 Volume Wasser mit Eisstücken und hierauf verdünnte Salzsäure im Ueberschuss zusetzt. Der sich sogleich abscheidende, intensiv gelb gefärbte Ester wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, woraus er sich in dicken, schwefelgelben, centimeterlangen Nadeln abscheidet.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, in der Wärme leicht löslich, schmilzt ohne Zersetzung bei 84° und giebt in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid dunkelrothe Farbreaction.

Nach dem in der vorhergehenden Mittheilung Gesagten glauben wir dem Ester folgende Constitutionsformel zutheilen zu müssen:

$$C_6H_5 . CH : CH . CO . CH : C(OH) . COOC_2H_5.$$

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. C 68.30, H 5.69.
Gef. » 68.62, » 5.89.

### Benzalacetonoxalester und Phenylhydrazin.

Die Mischung der beiden Ingredientien wird in Eisessiglösung auf dem Wasserbade erwärmt.

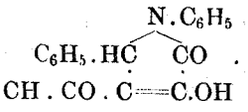
Nach dem Erkalten scheidet Wasser eine feste, grau-weisse Masse ab, welche aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wird.

Die Verbindung ist schwer völlig rein zu erhalten. Die Krystalle behalten stets einen schwachen grau-röthlichen Schimmer. Schmelzpunkt 120°.

Es ist hier, wie zu erwarten war, ein Pyrazolderivat entstanden:

$$C_6H_5 . CH : CH . CO . CH : C(OH) . COOC_2H_5$$
$$+$$
$$NH_2 . NH . C_6H_5$$
$$= \begin{array}{l} N . C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 . CH : CH . C \quad C . COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\

230—231° und ist als Enolform des Bihydrobiphenylbiketocinnamylpyrrols zu betrachten:



$C_{25}H_{19}NO_3$. Ber. C 78.74, H 4.98.
Gef. » 79.03, » 5.17.

In Benzol mit ätherischem Eisenchlorid giebt die Verbindung dunkelrothe Färbung.

Bisher hatten wir nur mit Estern gearbeitet, welche in Gegenwart von Natriumäthylat entstanden waren, und die wir aus schon angeführten Gründen als Enolformen, d. h. als ungesättigte *a*-Oxysäureester betrachten. Dieselben, sowie die aus ihnen entstehenden substituirten Pyrrole, gaben alle mit Eisenchlorid intensive rothe Farbreactionen.

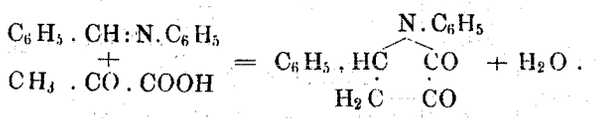
Um nun auch eine wahre, mit Eisenchlorid sich nicht färbende *Ketoform* zu untersuchen, studirten wir die Condensation von

Brenztraubensäure und Benzalanilin.

Die Reaction verläuft nicht glatt und giebt leicht syrupförmige rothe Massen.

Am besten verfährt man folgendermaassen:

Brenztraubensäure (1 Mol.) wird mit viel Benzol vermischt, worin sie übrigens nur wenig löslich ist, und zu dieser stets bewegten und gekühlten Mischung giebt man tropfenweise eine Benzollösung von Benzalanilin (1 Mol.) hinzu. Es bildet sich sogleich eine röthliche halbfeste Masse, welche sich anfangs an die Gefässwandungen hängt, aber bald zu einem gelblichen Pulver zerfällt. Da die Substanz beim Umlösen sich leicht in einen rothen unerquicklichen Syrup verwandelt, so wurde sie ohne Weiteres analysirt. Hieraus erklärt sich die etwas ungenügende Kohlenstoffbestimmung. Zersetzungspunkt 147—148°.



Dieses Bihydrobiphenylbiketopyrrol giebt, wie auch die Brenztraubensäure, in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid keine Farbenreaction.

$C_{16}H_{13}NO_2$. Ber. C 76.49, H 5.17.
Gef. » 75.99, » 5.45.

Pisa, 12. Mai 1898.

## 223. F. Gowland Hopkins und Stanislaw N. Pinkus: Zur Kenntniss der Einwirkung von Halogenen auf Proteïne.

[Physiologisches Laboratorium der Guy's Hospital Medical School.]

(Eingeg. am 16. Mai; Abschnitt I[1]) mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Krüger.)

Die Beobachtung des Einen von uns, dass aus eiweisshaltigen Harnen das Albumin durch Brom nahezu quantitativ ausgefällt wird, hatte es nahe gelegt, die Reaction und die in ihr entstehenden Producte näher zu untersuchen. Schon die einleitende qualitative Prüfung erwies, dass die Halogene durch Proteïnstoffe, — gelöst oder coagulirt, — sehr energisch absorbirt werden, und dass den hierbei entstehenden Verbindungen die Tendenz innewohnt, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Muttersubstanzen beizubehalten. Diese Thatsache schien zu der Annahme zu berechtigen, dass die Halogenirungsproducte, wenn überhaupt, so jedenfalls charakteristische Spaltungsstücke des Moleküls darstellen; es galt daher, das in Angriff zu nehmende Gebiet so vielseitig als möglich nach einer Substanz abzusuchen, die das geeignetste Material für weiteres Vordringen zu liefern versprach, und gleichzeitig festzustellen, ob sich die Reaction an der Hand einer geeigneten Methode nicht für die Charakterisirung der einzelnen Repräsentanten der Gruppe verwenden liesse, ohne von den rein empirischen Bahnen der Untersuchung abzuweichen.

Auf dem nichts weniger als sicheren Gebiete der Proteïnforschung ist die Halogenirung merkwürdigerweise eine der am wenigsten beachteten Reactionen geblieben. Seit den im Jahre 1840 veröffentlichten Untersuchungen Mulder's[2]) über die directe Einwirkung von Chlorgas auf einige Proteïde (Eialbumin, Serumalbumin, Gelatine und Keratin) ist 1885 ein kurzer Bericht über die Bromirung des Eiweisses von Loew[3]) veröffentlicht worden. Erst die Entdeckung des »organisch gebundenen Jods« in der Schilddrüse hat in den letzten 2 Jahren eine Reihe von Arbeiten gezeitigt, deren Ergebnisse vor der Hand jedoch mehr pharmakologisches, als chemisches Interesse besitzen. Die Verfasser besagter Arbeiten »unterstützen« die Halogenirung durch Erhitzen auf dem Wasserbade in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure und compliciren so die Reaction in einer vorläufig unberechenbaren Weise. Eine derartige Behandlung der Frage ist für Zwecke, wie sie oben angedeutet, vollkommen unanwendbar. Wir glauben besonders betonen zu müssen, dass es in Anwendung auf die Proteïne mehr, denn auf andere Verbindungen, von grundlegender Bedeutung ist, die

[1]) Vergl. diese Berichte **30**, 1860. Journal of Physiology **22**, 184.

[2]) Journ. prakt. Chem. **44**, 487 (1840).

[3]) Journ. prakt. Chem. (N. F.) **31**, 318.

Reaction, welcher Art sie auch sei, möglichst einseitig und eindeutig verlaufen zu lassen.

Von diesem Standpunkte aus ist vor allem das Ovalbumin untersucht worden. Chlor und Brom reagiren mit demselben unter Bildung voluminöser Niederschläge bereits in der Kälte und ohne nachweisbare Temperaturerhöhung. Nur die Einwirkung von Jod erfordert ein Anwärmen auf 40°, um in der 1-procentigen Lösung einen Niederschlag hervorzubringen; jedoch beginnt, — wie auch K. Dieterich [1]) gezeigt hat, — die Absorption schon bei Zimmertemperatur. Die so erhaltenen Producte enthalten als mögliche Verunreinigungen. freies Halogen, Halogenwasserstoff und anorganische Salze; unverändertes Eiweiss oder Syntonin waren in keinem Falle nachzuweisen.

Behufs Reinigung wurden sie in 1-procentiger Sodalösung gelöst und mit 2-procentiger Essigsäure ausgefällt; durch andauernde Dialyse und nachfolgendes Auswaschen mit Alkohol erhält man die Substanzen vollkommen aschefrei (Gruppe I). Weit zuverlässigere Resultate liefert die Benutzung ihrer Löslichkeit in Alkohol, woraus sie durch Aether gefällt werden (Gruppe II). Dieses Verfahren lässt sich noch dahin modificiren, dass man während des Lösens Brom zusetzt und die Lösung in bromhaltigen Aether giesst. Diese Operation lässt sich wiederholen und führt endgültig, nach andauerndem Auswaschen mit Aether, zu Substanzen, deren hoher Reinheitsgrad durch die Uebereinstimmung der Analysen genügend gezeigt wird (Gruppe III).

Jedes der angeführten Verfahren führt zu einer besonderen Gruppe von Verbindungen von sehr constantem Halogengehalt:

| | Chlor | Brom | Jod pCt. |
|---|---|---|---|
| Gruppe I. . . . . | 1.89 [2]) | 3.92 | 6.28 |
| Gruppe II. . . . . | 3.60 [2]) | 10.82 | 17.94 [2]) |
| Gruppe III. . . . . | 6.07 | 14.91 | — |

Wie bereits früher (l. c.) angeführt, steht der Halogengehalt der correspondirenden Verbindungen im annähernden Verhältnisse der Atomgewichte der Substituenten, was auf eine analoge Zusammensetzung derselben zu schliessen gestattet. Die Producte stellen, wenn schnell getrocknet, amorphe Pulver dar, I und II gelblich, die sub III röthlich-weiss; langsam getrocknet bilden sie amorphe hornartige Massen, getrocknetem Eiweisse täuschend ähnelnd. Sie besitzen sämmtlich einen zusammenziehenden bitteren Geschmack, blähen sich, ohne zu schmelzen, zwischen 160° und 200° auf unter Abgabe von Halogenwasserstoff und gleichzeitiger Verkohlung; sie dialysiren weder aus wässrig-alkalischer, noch aus alkoholischer Lösung, geben die Xanthoproteïn- und Biuret-Reaction, letztere mit besonderer

[1]) Chem. Centralbl. 1897, I, 1129 und II, 423.

[2]) Vergl. Experimenteller Theil.

Brillanz, — jedoch weder Millon's noch Adamkiewicz' Reaction noch, wie vorauszusehen, die Reaction auf lose gebundenen Schwefel. In heissem Alkohol sind sie ziemlich löslich, schwerer in kaltem Alkohol, Aceton, Glycerin, Wasser, sehr wenig löslich in Essigester, unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Sie sind kräftige Säuren, die Kohlensäure aus deren Verbindungen austreiben und mit Schwermetallen, besonders mit Quecksilber, Blei und Silber schwer lösliche Salze bilden. Durch saure Permanganatlösung werden sie sehr langsam angegriffen; auch alkalisches Kaliumpermanganat wird nicht augenblicklich reducirt; es geht die Färbung in grün über, und erst nach längerem Stehen oder energischem Erhitzen erfolgt die Bildung eines Niederschlages und Entfärbung. Beim Kochen mit Säuren und bei tryptischer Verdauung (schwieriger bei peptischer) geben sie dialysirende halogenhaltige Substanzen, die die Peptonreaction zeigen. Die Lösungen in 1-procentiger Soda sind ziemlich beständig, jedoch tritt bei längerem Stehen Zersetzung ein. Es wurde daher Verfahren (I) als vergleichende Methode von vornherein verworfen und das höchste Bromirungsproduct, das die grösste Uebereinstimmung der Analysen zeigt und die beste Garantie für eine gleichförmige Darstellung bietet, als Vergleichsgrundlage angenommen, umsomehr, als es sich erwies, dass sich die Bromverbindungen (I) und (II) mit Sicherheit in (III) überführen lassen.

| | Darstellung des Ausgangsmaterials | Proc. Brom absorbirt. | Asche |
|---|---|---|---|
| Ovalbumin . . . . | Verdünnt mit Wasser | 15.00 | — |
| Kryst. Ovalbumin Fraction 1 . . . . . | Nach Hofmeister | 15.29 | — |
| » 2 . . . . . | | 16.48 | — |
| » 3 . . . . . | | 15.67 | — |
| » 4 . . . . . | | 12.64 | — |
| » 5 . . . . . | | 12.79 | — |
| Serumalbumin 1 . | Fractionirt mit $(NH_4)_2SO_4$, Endfraction | 12.61 | — |
| » 2 . | Ausgesalzen mit $(NH_4)_2SO_4$ | 12.15 | — |
| » 3 . | Nach Hammarsten | 12.94 | — |
| Serumglobulin 1 . | Halbsättigen mit $(NH_4)_2SO_4$ | 14.03 | — |
| » 2 . | Sättigen mit $MgSO_4$ | 13.92 | 0.732 pCt. |
| » 3 . | Durch Verdünnung mit Wasser ausgefällt | 13.53 | — |
| Caseïn . . . . . | Lösen in Ammoniak, Ausfällen mit Essigsäure. | 11.17 | — |
| Protoalbumose . . | (Grübler) | 16.30—17.12 | — |
| Deuteroalbumose . | (Grübler) | 17.63 | — |

Wie ersichtlich, zeigen sich in dem Bromgehalte der verschiedenen Proteïnderivate beträchtliche Unterschiede. Es zeigen sich dieselben

auch für Derivate derselben Substanzen bei verschiedener Darstellungsweise derselben, was den Werth einiger Trennungsmethoden als solcher eventl. sehr in Frage stellen dürfte. Es bezieht sich dieses auf die Trennungen mittels Salzlösungen oder Salzen, und namentlich auf das Krystallisiren des Eiweisses. Die analytischen Daten, die wir oben anführen, zeigen bedeutende Unterschiede in dem Bromabsorptionsvermögen der einzelnen Fractionen. Ob diese Unterschiede auf das ursprüngliche Vorhandensein zweier oder mehrerer Albumine im Eiweiss zurückzuführen sind, oder ob sie eine Spaltung des Albuminmoleküls andeuten, lässt sich bei dem jetzigen Stande der Frage kaum voraussehen[1]). Es ist nicht ganz von der Hand zu weisen, dass die Einwirkung der Salze auf die Proteïde, statt lediglich physikalischer Natur zu sein, gleichzeitig auch einen Einfluss auf den chemischen Charakter des Moleküls haben kann.

Aus den angeführten Daten lässt sich wohl der Schluss ziehen, dass die Bromirung der Proteïne und nachfolgende Behandlung der Bromirungsproducte, wie angegeben, ein werthvolles Material für die Beurtheilung der Eiweisskörper zu liefern verspricht, besser jedenfalls und bequemer in der Erlangung, als die Feststellung des Procentgehaltes an Schwefel, oder der Beziehung zwischen den Procenten Kohlenstoff und Stickstoff. — Wir beabsichtigen vor der Hand die Methode auf die krystallisirten und, im Zusammenhange, auf die unter dem Einflusse von Salzlösungen befindlichen Proteïde anzuwenden; andererseits haben wir die coagulirten Albumine im Vergleich mit den nicht coagulirten, und lebendes Eiweiss im Vergleich mit todtem in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Die Resultate derselben wollen wir in kurzer Folge erscheinen lassen.

Gleichzeitig soll auch die rein chemische Richtung der Forschung nicht aus dem Auge gelassen werden. Es liegen in den beschriebenen Bromirungsproducten Verbindungen vor, die unstreitbar einen vollkommen neuen Angriffspunkt für die Constitutionsfrage geben, selbst wenn sie nicht unmittelbare Eiweissderivate, sondern, wie viel wahrscheinlicher, lediglich Fragmente des Moleküls sind. Die bis jetzt bekannten Spaltungsstücke des Eiweisses sind fast sämmtlich Producte der Hydrolyse, von denen sich kaum sagen lässt, ob sie auch nur die allgemeinen Züge des Muttermoleküls beibehalten haben. Die durch die Bromirung verursachten Aenderungen liegen höchst wahr-

[1]) Es ist nicht ohne Interesse, dass bei den höheren Fractionen, die eine schwache Diffusibilität zu zeigen scheinen, der Bromgehalt der Derivate sich demjenigen der Protalbumosederivate, für die niederen Fractionen hingegen dem des Serumalbumins nähert. Ob dieser nahen Uebereinstimmung Identität der Verbindungen zu Grunde liegt, oder ob dieselbe zufällig ist, soll die weitere Forschung zeigen.

scheinlich in einer von der vorigen verschiedenen Richtung, während sich die Möglichkeit einer Hydrolyse durch den entstehenden Halogenwasserstoff durch Zusatz von $KClO_3$ und $KBrO_3$ fast vollkommen umgehen lässt; der Halogengehalt der so erhaltenen Producte ist der gleiche, wie der der ohne obigen Zusatz gewonnenen, und es scheint demnach während der Halogenirung, resp. nach derselben, keine Hydratirung durch die gebildete Säure stattzufinden.

Soweit man nach Analogien urtheilen darf, werden durch vorsichtige Halogenirung in der Kälte kaum so durchgreifende Aenderungen im Baue der Proteïne eintreten, wie bei der Hydrolyse, zumal die Haupttendenz der tiefgehenden Albuminspaltung rein hydrolytischer Natur ist. Es scheint uns nicht undenkbar, dass es gelingen könnte, durch Halogenirung das Eiweissmolekül auch in seinen labileren Existenzphasen sozusagen zu »fixiren«, und so auch die feineren Unterschiede im Baue desselben in statu quo vorläufig durch die Function ihres Bromabsorptionsvermögens auszudrücken.

---

## Experimenteller Theil.

### I. *Ovalbumin.*

#### A. Bromirungsproducte.

Das Eiweiss wird durch Kattun gepresst, mit Wasser angerührt, auf das 20-fache seines Volums verdünnt und mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach, aber deutlich sauren Reaction versetzt. Es filtrirt dann nach 24-stündigem Stehen auch durch Kattun vollkommen klar; eine solche Lösung enthält 0.6—0.7 pCt. Albumin.

Die Albuminlösung wurde in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche mit Brom versetzt und gründlich geschüttelt. Das Brom wird anfangs sehr begierig absorbirt, ohne das Aussehen der Lösung wesentlich zu ändern, ausser dass sich um die einfallenden Bromtropfen dünne Membranen bilden. Erst durch Zusatz eines gegen das Berechnete bedeutenden Ueberschusses an Brom scheidet sich plötzlich durch die ganze Lösung hindurch ein dicker voluminöser Niederschlag aus, der sich ziemlich schnell absetzt; es empfiehlt sich, in allen Fällen, so viel Brom zuzusetzen, dass nach Absetzen des Niederschlages die darüber stehende Flüssigkeit mit Brom gesättigt erscheint. — Während des gesammten Verlaufes der Reaction ist weder eine Gasentwickelung, noch irgend eine Aenderung der Temperatur bemerkbar, selbst wenn man das Brom in grösseren Quantitäten auf einmal einträgt. — Der Niederschlag ist in bromhaltigem Wasser fast unlöslich, nicht unerheblich löslich in reinem, und scheint durch letzteres in seiner Zusammensetzung geändert zu werden. Wäscht man ihn möglichst schnell mit Bromwasser, dann mit reinem, trocknet

in vacuo über Kali, wäscht dann mit Alkohol und Aether, so enthält das Product 14.04 pCt. Brom[1]).

0.2216 g Sbst.: 0.0731 g AgBr.

Dialysirt man dasselbe dagegen anhaltend, so enthält es endgültig (nach Nachwaschen mit Alkohol und Aether und Trocknen in vacuo) 10.54 pCt. Brom.

0.2872 g Sbst.: 0.0716 g AgBr.

1. Product I erhalten durch Lösen des Niederschlages in 1-procentiger Sodalösung. Der Niederschlag löst sich, solange er feucht ist, in Alkalien mit grösster Leichtigkeit. Die Lösungen in 1-procentiger Soda sind leicht weingelb; durch verdünnte Essigsäure wird aus denselben ein weisser flockiger Niederschlag gefällt, der im Ueberschusse der Säure unlöslich ist; in Alkohol ist derselbe viel schwerer löslich, als das ursprüngliche Product, dagegen etwas leichter in Wasser. Analysen[2]):

0.2590 g Sbst.: 0.0233 g AgBr = 3.84 pCt. Br.
0.3500 g Sbst.: 0.0316 g AgBr = 3.85 pCt. Br.
0.2120 g Sbst.: 0.0199 g AgBr = 4.02 pCt. Br.
0.2610 g Sbst.: 0.0242 g AgBr = 3.95 pCt. Br.
0.2800 g Sbst.: 0.0262 g AgBr = 3.99 pCt. Br.

Schon beim Lösen des Bromirungsproductes in der 1-procentigen Soda macht sich ein leicht aromatischer, entfernt an Blausäure erinnernder Geruch bemerkbar; jedoch scheint dasselbe in dieser Lösung gegen eine Woche unzersetzt verweilen zu können, wenigstens diffundirt es innerhalb dieser Zeit nicht durch Pergamentpapier, und giebt, wenn mit verdünnter Essigsäure ausgefällt, in der Analyse denselben Bromgehalt wie vorher. Es gelang uns nicht, im Filtrat des durch Säure ausgefällten Productes Blausäure nachzuweisen. — Das Lösen scheint in zwei Stadien zu verlaufen, die vielleicht der Bildung zweier Reihen von Salzen entsprechen. Reibt man den Niederschlag mit 0.25-procentiger Natriumcarbonatlösung an, so erhält man eine leicht opalescirende gelbliche Flüssigkeit, von gegen Lakmus entschieden saurer Reaction, die äusserst schwer filtrirt; setzt man soviel Natriumcarbonatlösung hinzu, dass eine etwa 1-procentige Natriumcarbonatlösung resultirt, so wird die Lösung etwas tiefer in der Farbe und vollkommen klar und

[1]) Die Analysen wurden nach Carius ausgeführt. Die Substanz, wie alle folgenden, wird durch Salpetersäure nur sehr schwierig vollkommen zerstört; das Erhitzen muss daher auf nicht unter 280° 9—12 Stunden fortgesetzt werden. Der endgültige Zerfall der Substanzen scheint gegen 250—270° zu liegen, da bei dieser Temperatur die Röhren häufig sprangen.

[2]) Das Analysenmaterial wurde hier, wie auch im Folgenden, jedesmal frisch dargestellt; Analysen von Producten, erhalten aus denselben Eiweisslösungen, sind eingeklammert.

filtrirt mit grösster Leichtigkeit. Beide Lösungen werden durch Salze der Schwermetalle gefällt; die Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Silber- und auch die Eisenoxyd-Salze sind schwer löslich; langsamer scheiden sich aus: Cobalt-, Nickel-, Cadmium- und Zink-Salze. Die kaustischen Erden bilden insgesammt leicht lösliche Verbindungen, sodass man mit verdünnten Barytsalzlösungen die Producte auf ihre Reinheit untersuchen kann. Ausser den überschüssigen Carbonaten werden nämlich durch Barytsalze, nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak, Zersetzungsproducte ausgefällt, die bei längerem Stehen der alkalischen Lösungen gebildet werden; dieselben diffundiren mit grosser Leichtigkeit und geben keine Biuretreaction. Sie scheinen schneller zu entstehen, wenn man die Bromirungsproducte in Alkohol löst, in welch' letzterem Falle nicht unerhebliche Mengen Ammoniak entbunden werden.

Die pankreatische Verdauung verläuft in alkalischer Lösung äusserst schnell; schwerer werden die Substanzen durch Pepsin verdaut, vielleicht wegen ihrer geringen Löslichkeit; Zusatz von Säure ist letzterenfalls überflüssig. In beiden Fällen entstehen bromhaltige dialysirende Substanzen, die ihren Peptoncharakter in ihrer rothen Biuretreaction offenbaren. Dasselbe Verhalten zeigen auch die Chlorirungs- und Jodirungs-Producte.

Physiologisch scheinen diese, wie auch die in der Folge zu beschreibenden Substanzen sehr energisch zu wirken; es sei an diesem Orte bemerkt, dass sie an sich keinerlei desinficirende Eigenschaften besitzen, dass sie vielmehr, sobald das freie Halogen entfernt ist, einen günstigen Nährboden für Mucor und Schimmelpilze darzustellen scheinen. Das Leben von Bacterien vermögen die reinen alkalischen Lösungen der Bromirungsproducte nicht aufrecht zu erhalten; einige derselben (z. B. B. typhi abdom., B. Cholerae) gehen sehr schnell unter, andere (B. subtilis, B. Anthracis) zeigen alsbald Sporenbildung; manche bleiben 2—3 Wochen erhalten, jedoch ohne sich erheblich zu vermehren (B. Actinomyces, B. tuberculos., B. Coli Com.). Weitere Untersuchungen werden zeigen, inwiefern sich die hier beschriebenen Substanzen als Differenzirungsmittel für Mikroorganismen bewähren. Die Ergebnisse derselben sollen an anderer Stelle mitgetheilt werden.

2. Behandeln des rohen Bromirungsproductes mit Alkohol. — Das Rohproduct wird, noch feucht, aber genügend von Wasser abgepresst, sorgfältig mit Alkohol angerieben, mit der genügenden Menge Alkohol verdünnt und dann auf dem kochenden Wasserbade möglichst schnell bis zum Sieden erhitzt; man kann so die gesammte Menge in Lösung bringen, ein Zeichen, dass in dem Rohproduct kein Syntonin enthalten ist. 100 Theile siedenden Alkohols lösen 6.2,

100 Th. kalten Alkohols — (bei 17°) — 3.38 Theile der Substanz (bestimmt nach V. Meyer).

Die alkoholischen Lösungen dialysiren weder gegen Alkohol, noch gegen Wasser; durch Quecksilberchlorid, Kupferacetat, Bleiacetat, nicht aber durch Eisensalze, wird die Substanz aus diesen Lösungen gefällt. Für die optische Untersuchung sind letztere, ebenso wie die Lösungen in Natriumcarbonat, zu dunkel, und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, eine sichere Methode zur Bestimmung kleinerer Mengen der beschriebenen Producte in Lösung zu finden.

Die Lösung wird durch einen Heisswassertrichter in kalt gehaltenen Aether fliessen gelassen; das ausfallende Product ist dann gewöhnlich aschefrei, widrigenfalls es noch feucht in siedendem absolutem Alkohol gelöst, mit Aether gefällt und gewaschen und in vacuo bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wird.

0.2300 g Sbst.: 0.0590 g AgBr = 10.92 pCt. Br.
0.2828 g Sbst.: 0.0710 g AgBr = 10.69 pCt. Br.
0.2646 g Sbst.: 0.0664 g AgBr = 10.69 pCt. Br.
0.2461 g Sbst.: 0.0625 g AgBr = 10.81 pCt. Br.
0.3462 g Sbst.: 0.0888 g AgBr = 10.91 pCt. Br.
0.2092 g Sbst.: 0.0533 g AgBr = 10.84 pCt. Br.
0.2821 g Sbst.: 0.0728 g AgBr = 10.98 pCt. Br.

Mittel 10.82 pCt. Br.

C u. H: 1) 0.2164 g Sbst.: 0.3480 g $CO_2$ = 43.85 pCt. C.
0.1311 g $H_2O$ = 6.73 pCt. H.

2) 0.2346 g Sbst.: 0.2822 g $OO_2$ = 43.50 pCt. C.
0.1442 g $H_2O$ = 6.83 pCt. H.

Die Verbrennungen müssen in möglichst langen Röhren ausgeführt werden (gefüllt mit Kupferoxyd und Bleichromat), da sowohl die vorgelegte Silber-, wie auch die reducirte Kupfer-Spirale ziemlich lang sein müssen; die Substanz wird im Kupferboot mit viel Kupferoxyd und Bleichromat gemischt und die Verbrennung sehr langsam eingeleitet, da sich die Substanz schon bei niedriger Temperatur zersetzt, sich dabei stark aufbläht und eine schwer verbrennliche Glanzkohle zurücklässt.

N: 0.2052 g Sbst.: 21.2 ccm N (14°, 768 mm) = 12.27 ccm N.

S: 0.2828 g Sbst.: 0.0228 g $BaSO_4$ = 1.11 pCt. S.
0.3644 g Sbst.: 0.0296 g $BaSO_4$ = 1.12 pCt. S.

3. Versetzt man die Lösung in Alkohol mit Brom und giesst in bromhaltigen Aether, so erhält man, nach sorgfältigem Auswaschen mit Aether und Trocknen wie oben, ein röthlich-weisse Pulver. Analysen:

Br: 0.2050 g Sbst.: 0.0722 g AgBr = 14.98 pCt. Br.
0.1887 g Sbst.: 0.0660 g AgBr = 14.88 pCt. Br.
0.2050 g Sbst.: 0.0714 g AgBr = 14.82 pCt. Br.
0.1998 g Sbst.: 0.0698 g AgBr = 14.87 pCt. Br.
0.1890 g Sbst.: 0.0662 g AgBr = 14.90 pCt. Br.
0.2048 g Sbst.: 0.0717 g AgBr = 14.90 pCt. Br.
0.2520 g Sbst.: 0.0889 g AgBr = 15.02 pCt. Br.
0.2255 g Sbst.: 0.0792 g AgBr = 14.95 pCt. Br.
Mittel 14.91 pCt. Br.

C und H: 0.2114 g Sbst.: 0.3194 g $CO_2$ = 41.21 pCt. C.
0.1176 g $H_2O$ = 6.18 pCt. H.
0.2206 g Sbst.: 0.3337 g $CO_2$ = 41.25 pCt. C.
0.1224 g $H_2O$ = 6.16 pCt. H.

N: 0.2412 g Sbst.: 23.4 ccm N (10°, 765 mm) = 11.69 pCt. N.

S: 0.1274 g Sbst.: 0.0171 g $BaSO_4$ = 1.08 pCt. S.
0.2618 g Sbst.: 0.0199 g $BaSO_4$ = 1.05 pCt. S.

Die aus Alkohol gefällten Substanzen halten sich sehr lange unverändert. Das Verhältniss von C : N ist in beiden Producten das gleiche, und übereinstimmend mit dem im Ovalbumin.

Um zu einem Urtheile zu gelangen, inwiefern die die Bromirung begleitende Bildung von Bromwasserstoff auf den Charakter der entstehenden Producte einwirkt, wurde die Bromirung in Gegenwart von Kaliumbromat vorgenommen, letzteres angewandt in einer Menge gleich der des angewandten Broms. Die Reaction verlief normal; das nach III behandelte Product enthielt 14.79 pCt. Br.

0.2100 g Sbst.: 0.0730 g AgBr = 14.79 pCt. Br.

Hält man beim Lösen der Substanzen in Alkohol die oben angegebenen Maassregeln nicht ein, so bleibt ein gallertartiger Rückstand zurück, der sich auch bei Zusatz von weiterem Alkohol nicht löst.

0.3514 g Sbst.: 0.1020 g AgBr = 8.28 pCt. Br.

Gegenseitiges Verhältniss der drei Typen. Wie sich aus der Zusammenstellung der Halogenisirungsproducte ergiebt, lassen sich bei den Bromproducten des Ovalbumins die drei verschiedenen Typen sicherer und beständiger in der Zusammensetzung erhalten, als bei den Chlor- und Jod-Producten. Es schien daher, trotzdem eingehende Constitutionsfragen über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausreichen würden, doch nothwendig festzustellen, ob die verschiedenartige Behandlung grundlegende Aenderungen in dem Molekülgerüste mit sich führe.

Es wurde ein Product, das laut Analyse 10.69 pCt. Br enthielt, in Soda gelöst, mit Essigsäure gefällt, mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und in vacuo getrocknet.

Die Analyse ergab: 0.2765 g Sbst.: 0.0274 g AgBr = 4.22 pCt. Br, in genügender Uebereinstimmung mit den für Product I gefundenen Resultaten.

Löst man das Rohbromirungsproduct in Soda, setzt Essigsäure bis nahe zur Fällung hinzu, fällt mit Brom, löst den Niederschlag in bromhaltigem Alkohol und giesst in bromhaltigen Aether, so erhält man Product III.

0.2008 g Sbst.: 0.0707 g AgBr = 15.1 pCt. Br.

Es handelte sich nunmehr nur noch um Feststellung der Umwandelbarkeit des Productes II in Product III und vice versa.

Das Bromirungsproduct wurde von freiem Brom befreit, wie oben in Alkohol gelöst und die Hälfte in bromfreien Aether gegossen.

0.2821 g Sbst.: 0.0728 g AgBr = 10.98 pCt. Br,

die andere Hälfte wurde mit Brom versetzt und in bromhaltigen Aether gegossen:

0.2048 g Sbst.: 0.0717 g AgBr = 14.90 pCt. Br.

Eine andere Quantität des Rohproductes wurde unter Bromzusatz in Alkohol gelöst und die Hälfte der Lösung in bromhaltigen Aether gegeben:

0.2255 g Sbst: 0.0792 g AgBr = 14.95 pCt. Br.

Darauf wurde die andere Hälfte so lange erhitzt, bis sämmtliches Brom vertrieben war und mit reinem Aether gefällt:

0.2092 g Sbst.: 0.0533 = 10.84 pCt. Br.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wird in 0.1-procentiger Kalilauge gelöst, mit Brom gefällt und nach der Alkohol-Aether-Methode behandelt:

0.2520 g Sbst.: 0.0889 g AgBr = 15.02 pCt. Br.

---

### B. Chlorirungsproducte.

Der Charakter derselben und die Darstellung sind im Wesentlichen die gleichen wie oben. Beim Einleiten von Chlor in die Eiweisslösung wird dasselbe gierig absorbirt; um die aufsteigenden Gasblasen beginnen sich gegen das Ende der Reaction Membranen zu bilden, und dann, wenn die Lösung mit Chlor gesättigt ist, erscheint die Flüssigkeit plötzlich mit einem dicken Niederschlage durchsetzt.

Derselbe, in 1-procentiger Soda gelöst, mit Essigsäure ausgefällt und nachbehandelt wie oben, enthält 3.62 pCt. Chlor.

0.3620 g Sbst.: 0.0538 g AgCl = 3.67 pCt. Cl.
0.1978 g Sbst.: 0.0280 g AgCl = 3.50 pCt. Cl.
0.2074 g Sbst.: 0.0304 g AgCl = 3.62 pCt. Cl.

Diese Grösse fügt sich im Verhältniss zu den entsprechenden Bromverbindungen in Reihe II ein; ein dem Producte der Reihe I entsprechendes, mit 1.90 pCt Cl, erhält man bei andauerndem Stehenlassen der schwach alkalischen Lösung.

0.2002 g Sbst.: 0.1056 g AgCl = 1.93 pCt. Cl.
0.2844 g Sbst.: 0.0214 g AgCl = 1.86 pCt. Cl.

Aus der Lösung in Alkohol fällt Aether ein Product, das dem Product III entspricht.

0.2174 g Sbst.: 0.0548 g AgCl = 6.03 pCt. Cl.

0.2138 g Sbst.: 0.0524 g AgCl = 6.11 pCt. Cl.

Chlorirt man die Eiweisslösung nach Zusatz von Kaliumchlorat, löst den erhaltenen Niederschlag in Alkohol und fällt mit Aether, so erhält man ein Product von demselben Procentgehalt an Chlor, wie oben:

0.2139 g Sbst.: 0.0534 g AgCl = 6.17 pCt. Cl.

Das rohe Chlorirungsproduct, ausgewaschen und anhaltend dialysirt, enthält 6.41 pCt. Cl.

0.2410 g Sbst.: 0.0625 g AgCl = 6.41 pCt. Cl.

In den Producten der Reihe III scheint das Chlor sehr lose gebunden zu sein; dieselben vermögen das Jod aus Jodkalium freizumachen.

### C. Jodirungsproducte.

Bei der Darstellung derselben gestalten sich die Verhältnisse etwas verschieden. Das Eiweiss absorbirt zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Quantitäten Jod, jedoch tritt erst beim Anwärmen auf 35—40° Fällung eines Niederschlages ein, ebenso plötzlich, wie in den vorhergehenden Fällen. Mit Natriumsulfit-Lösung gewaschen, sorgfältig dialysirt, stellt derselbe ein grauweisses Pulver dar, enthaltend 7.2 pCt. Jod.

0.2202 g Sbst.: 0.02934 g AgJ = 7.2 pCt. J.

Das Jodirungsproduct löst sich in 1-procentiger Sodalösung etwas schwerer, als die vorhergehenden, doch sind seine Lösungen beständiger. Mit Essigsäure gefällt und getrocknet wie oben, enthält es gegen 6.28 pCt. J.

0.2277 g Sbst.: 0.0263 g AgJ = 6.24 pCt. J.

0.2790 g Sbst.: 0.0325 g AgJ = 6.29 pCt. J.

0.2574 g Sbst.: 0.0300 g AgJ = 6.30 pCt. J.

Bei Versuchen, die Alkohol-Aether-Methode auf diese Substanz anzuwenden, ergab es sich, dass aus derselben nur sehr kleine Mengen in den Alkohol gehen, die, mit Aether ausgefällt, einen dem der aus alkalischer Lösung gefällten Substanz fast gleichen Gehalt an Jod zeigen.

0.0690 g Sbst.: 0.0084 g AgJ = 6.6 pCt. J.

Nur in zwei Fällen gelang es uns, auf diesem Wege zu Producten zu kommen, die in ihrem Jodgehalt mit den Bromproducten II proportioniren.

0.2170 g Sbst.: 0.0719 g AgJ = 17.89 pCt. J.

0.2613 g Sbst.: 0.0872 g AgJ = 18.01 pCt. J.

Wir geben die beiden letzteren Analysen mit allem Vorbehalt, da es uns in keiner Weise gelungen ist, die Bedingungen festzustellen, unter denen die Verbindungen entstehen. Die bereits ange-

führte Thatsache, dass das höhere Chlorirungsproduct III aus Jodkalium Jod freimacht, lässt vermuthen, dass die höheren Jodirungsproducte des Eiweisses, wenn überhaupt darstellbar, nicht sehr beständige Körper sind.

Es wäre von hohem Interesse, den beschriebenen Substanzen das Halogen zu entziehen und die Eigenschaften ihrer gemeinsamen Grundlage kennen zu lernen. Bis jetzt sind sämmtliche Versuche in dieser Richtung fehlgeschlagen; bei Anwendung energischer Mittel, wie Erhitzen mit alkoholischem oder wässrigem Kali, mit Natriumalkoholat, mit Anilin etc. tritt tiefgehende Zersetzung ein; Reduction mit Natriumamalgam in wässriger oder alkoholischer Lösung führt zu schmierigen, harzigen Producten. Metallisches Zink oder Aluminium scheinen nicht im Stande zu sein, sämmtliches Halogen zu entziehen; bei Einwirkung von Zink- oder Aluminium-Amalgam werden unerquicklich harzige Stoffe erhalten. Es werden diese Versuche fortgesetzt, und gleichzeitig wird die Frage von einer anderen Seite in Angriff genommen.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wirksamer Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniumpersulfat u. a. auf das Eiweiss zu untersuchen. Das Studium der hierbei erhaltenen Producte soll uns den Factor der reinen Oxydation der Eiweissstoffe liefern und wird möglicher Weise auch physiologische Analogieen nahelegen.

Im Weiteren wurden sämmtliche Bromirungsproducte, wenn nicht besonders vermerkt, wie das Bromproduct III des Ovalbumins behandelt.

### II. *Krystallisirtes Ovalbumin.*

Das Krystallisiren des Eiweisses wurde genau nach Hofmeister's Vorschrift vorgenommen, mit lediglich einer Abweichung. Da es sich zeigte, dass die mit Ammonsulfat versetzten Eiweisslösungen Ammoniak entbanden, so wurden sie mit einer 0.5 pCt. Essigsäure enthaltenden, halbgesättigten Ammonsulfat-Lösung bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich feine Nadeln, theils fächerartig, theils in Rosetten aus. Der Niederschlag wurde umkrystallisirt, und zwei auf einander folgende Fractionen bromirt, beide bestehend aus Nädelchen, ohne die geringste Beimengung von Globuliten.

Fraction I ergab ein Product enthaltend 15.29 pCt. Br.

0.2739 g Sbst.: 0.0984 g AgBr = 15.29 pCt. Br.

Das aus Fraction II gewonnene enthielt 16.48 pCt. Br.

0.1312 g Sbst.: 0.0508 g AgBr = 16.48 pCt. Br.

Ein aus einer neuen Menge gewonnener Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren, wie die vorigen, nur aus Nadeln bestand, lieferte ein Bromproduct mit 15.67 pCt. Br.

0.1934 g Sbst.: 0.0712 g AgBr = 15.67 pCt. Br.

Die röthlich gefärbten Mutterlaugen, aus denen sich in der Folge ein rosarother Niederschlag, aus Globuliten bestehend, ausschied, zeigen ein viel niedrigeres Bromabsorptionsvermögen.

Das erhaltene Bromirungsproduct enthielt 12.72 pCt. Br.

0.2188 g Sbst.: 0.0650 g AgBr = 12.64 pCt. Br.

0.2202 g Sbst.: 0.0662 g AgBr = 12.79 pCt. Br.

Es ist uns unterdessen gelungen, mit Hülfe einer einfacheren Methode das Krystallisiren des Eiweisses zu beschleunigen[1]), und wir gedenken mit dem so gewonnenen Material das Studium dieser interessanten Verbindung fortzusetzen.

### III. *Serumalbumin und Serumglobulin.*

Das für die Versuche benutzte Serum wurde Hammelblut entnommen. Um das Serum möglichst rein zu erhalten, empfiehlt es sich, die Wandungen des Gefässes, in dem man das Blut auffängt, mit verdünntem Alkohol abzuspülen.

A) Aus dem Serum wurde das Globulin durch Halbsättigen mit Ammonsulfat ausgefällt; darauf wurde Ammonsulfat bis zu $^3/_4$ Sättigung zugesetzt, die ausgeschiedene Fraction verworfen, die durch vollkommene Sättigung mit Ammonsulfat gewonnene Endfraction umgelöst und gefällt, durch Dialyse von Ammonsulfat nahezu befreit, wie das Ovalbumin bromirt und das Bromirungsproduct wie oben aufgearbeitet.

0.2383 g Sbst.: 0.0706 g AgBr = 12.61 pCt. Br.

Das Globulin wurde gegen fliessendes und dann gegen destillirtes Wasser so lange dialysirt, bis es sich auszuscheiden begann, dann durch Zusatz von etwas Ammonsulfat wieder in Lösung gebracht und bromirt.

0.2220 g Sbst.: 0.0732 g AgBr = 14.03 pCt. Br.

B) Aus dem durch Halbsättigen mit Ammonsulfat vom Globulin befreiten Serum wurde das Albumin durch Sättigen mit Ammonsulfat ausgefällt; nach andauerndem Dialysiren, Ausfällen und nochmaligem Dialysiren wurde es bromirt.

Br 0.1982 g Sbst.: 0.0566 g AgBr = 12.15 pCt. Br.

C u. H 0.2092 g Sbst.: 0.3516 g $CO_2$ = 45.83 pCt. C.; 0.1212 g $H_2O$ = 6.43 pCt. H.

N 0.2020 g Sbst.: 20.2 g ccm N (14°, 765 mm) = 11.84 pCt. N.

S 0.1982 g Sbst.: 0.0195 g $BaSO_4$ = 1.35 pCt. S.

[1]) Eine Notiz über dieselbe soll demnächst in dem Journal of Physiology erscheinen.

Aus einem Theile des Serums wurde das Globulin durch 20-faches Verdünnen mit destillirtem Wasser gewonnen, dasselbe wurde zweimal umgelöst und ausgefällt, und dann bromirt.

0.1782 g Sbst.: 0.0566 g AgBr = 13.53 pCt. Br.

C) Das Serum wurde mit feingepulvertem Magnesiumsulfat gesättigt, das ausgeschiedene Globulin dialysirt und bromirt. Das Product erwies sich auch nach wiederholtem Umlösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether aschehaltig.

0.5467 g Sbst.: 0.004 g Asche = 0.732 pCt.

0.2396 g Sbst.: 0.0773 g AgBr (nach Abzug für Asche) = 13.92 pCt. Br.

Durch Zusatz von feingepulvertem Natriumsulfat bis zur Sättigung erhält man das Albumin. Dasselbe wurde wie oben behandelt und bromirt. Das Bromirungsproduct war vollkommen aschefrei:

0.3188 g Sbst.: 0.0966 AgBr = 12.90 pCt. Br.

0.2552 g Sbst.: 0.0778 AgBr = 12.98 pCt. Br.

Trotz vollkommener Sättigung mit Magnesiumsulfat und Natriumsulfat enthielt das Filtrat noch eine nicht unerhebliche Quantität eines eiweissartigen Körpers, dessen Bromirungsproduct in seinem Verhalten von dem beschriebenen vollkommen abweicht; dasselbe ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird bei Zusatz von Aether als weisses Pulver ausgefällt, das nach einiger Zeit zu einem zähen Harz zerfliesst. Letzteres erhärtet nach kurzem Stehen zu einer durchsichtigen leimartigen Masse. Die Substanz oxydirt sich ausserordentlich schwer, und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, mit derselben zu sicheren Resultaten zu kommen.

Die Bromirungsproducte des Serumalbumins und Serumglobulins besitzen im Allgemeinen sämmtliche Eigenschaften derjenigen des Ovalbumins; in Alkohol sind sie um vieles leichter löslich, als die letzteren.

### IV. *Protalbumose.*

Die Protalbumose (Grübler) wurde in 5-procentiger Lösung unter sorgfältigem Kühlen mit Bromwasser behandelt. Zwar ist auch hier kein Ansteigen der Temperatur bemerkbar, jedoch erhält man beim Bromiren über + 5° harzige Massen, deren weitere Verarbeitung grosse Schwierigkeiten bereitet. Man darf daher, so lange man das Bromirungsproduct nicht in Lösung hat, die Temperatur nie über die obige steigen lassen. Beim Einhalten dieser Bedingung erhält man das Bromirungsproduct als pulverigen Niederschlag, den man schnell auf dem Eistrichter abfiltrirt.

Der Niederschlag ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die Biuretreaction ist roth und ausserordentlich intensiv. Lässt man den Niederschlag warm werden, so zerfliesst er zu einem Harz, das dann zu einer braunen, durchsichtigen, spröden Masse erstarrt. Auch das durch Ausfällen mit eiskaltem Aether aus der stark gekühlten

alkoholischen Lösung als weisses Pulver gewonnene Product theilt dieses Verhalten. Dasselbe sintert schnell zu einer klebrigen Masse zusammen, die sich beim Trocknen im Vacuumexsiccator aufbläht, sich trübt und zu einer amorphen, spröden, graubläulichen Masse erstarrt. Es ist zwar möglich, das Product einige Zeit unter Aether unverändert zu erhalten; sobald derselbe jedoch verdampft, ändert es sich augenblicklich. Auch Füllen des Exsiccators mit Kohlensäure vermag dieser Umwandlung nicht vorzubeugen.

Es wurde daher der Niederschlag auf einem Uhrglase in den Exsiccator gebracht, darauf zerfliessen gelassen und, sobald erstarrt, mit Aether ausgewaschen und andauernd in vacuo getrocknet; beim andauernden Stehen scheint er Halogenwasserstoff abzugeben:

0.2576 g Sbst.: 0.1036 AgBr = 17.12 pCt. Br.
0.2050 g Sbst.: 0.0801 AgBr = 16.63 pCt. Br.
0.2095 g Sbst.: 0.0831 AgBr = 16.86 pCt. Br.
0.2385 g Sbst.: 0.0912 AgBr = 16.28 pCt. Br.
0.2481 g Sbst.: 0.0962 AgBr = 16.50 pCt. Br.

Beständiger in ihrem Bromgehalt sind die Bromirungsproducte der

### V. *Deuteroalbumose.*

Bei der Bromirung derselben hat man dieselben Vorsichtsmaassregeln einzuhalten, wie bei der Protoalbumose. In seinem allgemeinen Verhalten: Löslichkeit, Biuretreaction, Veränderlichkeit, ist das Bromderivat der Deuteroalbumose dem der Protoalbumose durchaus gleich. Es ist von demselben nur in dem Bromgehalt verschieden.

0.2259 g Sbst.: 0.0930 g AgBr = 17.52 pCt. Br.
0.2268 g Sbst.: 0.0944 g AgBr = 17.72 pCt. Br.
0.2214 g Sbst.: 0.0918 g AgBr = 17.64 pCt. Br.

Das merkwürdige Verhalten der Bromirungsproducte beider obiger Substanzen tritt in erhöhtem Maasse hervor bei dem

### *Antipepton,*

das in letzter Zeit durch die Untersuchungen Siegfried's u. A. in den Vordergrund des Interesses getreten ist. Beim vorsichtigen Bromiren und nicht zu starkem Kühlen gelingt es, einen gelblichen Niederschlag zu erhalten. Derselbe löst sich leicht schon in kaltem Alkohol, aus welcher Lösung eiskalter Aether sehr wenig niederschlägt. Das so erhaltene Product ist jedoch so schnell veränderlich, dass wir bei den geringen Mengen, die uns zur Verfügung standen, nicht Material genug für weitere Untersuchung gewinnen konnten.

Durch Kupferacetat und Quecksilbersalze wird das Bromproduct aus der alkoholischen Lösung ausgefällt; auch das Anilinsalz ist schwerlöslich. Es giebt, wie die Muttersubstanz, keine Biuretreaction und schmeckt intensiv sauer und bitter.

VI. *Caseïn.*

Dasselbe wurde dargestellt durch Ausfällen aus Milch mit Essigsäure, wiederholtes Umlösen in 1-procentigem Ammoniak und dann endgültig mit Aether ausgezogen. Das Bromirungsproduct enthielt 11.17 pCt. Brom.

0.2984 g Sbst.: 0.0783 g AgBr = 11.17 pCt. Br.

VII. *Hämoglobin.*

Benutzt wurde Hundeblut und daraus das Hämoglobin nach Hoppe-Seyler dargestellt. Man erhält es sehr rein und in grossen Krystallen; letztere müssen fein zerrieben und sehr allmählich in Wasser eingetragen werden, da das Hämoglobin sonst zu einer schmierigen Masse zusammenfliesst, die sehr schwer in Lösung zu bringen ist. Die Lösung absorbirt Brom sehr begierig und scheidet einen flockigen braunen Niederschlag aus. Im Filtrat lässt sich Bromeisen nachweisen.

Der Niederschlag ist ausserordentlich leicht löslich, schon in kaltem Alkohol; fällt man ihn daraus mit Aether, so muss man Sorge tragen, sehr schnell abzufiltriren, da andernfalls der Niederschlag in Alkohol, selbst in heissem, sehr schwer löslich wird. Merkwürdiger Weise hält die Verbindung, selbst wenn drei Mal in Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt, kleine Mengen Eisen zurück:

0.1055 g Sbst.: 0.0005 g $Fe_2O_3$ = 0.332 pCt. Fe.
0.0474 g Sbst.: 0.0002 g $Fe_2O_3$ = 0.420 pCt. Fe.

Der Gehalt an Eisen ist dem des Hämoglobins sehr nahe — wahrscheinlich ein Spiel des Zufalls.

*Gelatine.*

Das Bromirungsproduct derselben verhält sich ganz wie die der Albumosen und Peptone; nur ist es mehr von theerartiger Beschaffenheit. Da die Darstellung reiner Gelatine, die keine Millon'sche Reaction giebt, längere Zeit in Anspruch nimmt, so ziehen wir es vor, die Veröffentlichung der erlangten Resultate bis zu geeigneter Zeit aufzuschieben.

London, den 10. Mai 1898.

## 224. C. Paal: Berichtigung, in Bezug auf freie aromatische Sulfaminsäuren.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Das mir soeben zugekommene Heft 8 der Berichte enthält eine Mittheilung von A. Junghahn: »Ueber eine neue Bildungsweise der *a-m*-Xylylsulfaminsäure«[1]). In dieser Abhandlung wird behauptet, dass aromatische Sulfaminsäuren bisher nicht in freiem Zustande isolirt worden sind. Die Behauptung ist unrichtig, denn ich habe schon vor 2 Jahren in Gemeinschaft mit H. Jänicke die *p*-Tolyl- und die *α*-Naphtyl-Sulfaminsäure, und ein Jahr später mit Lowitsch die Benzylsulfaminsäure dargestellt und beschrieben[2]). Auch die Bildung der sulfaminsauren Ammonsalze aus Aminen und Amidosulfonsäure[3]) scheint Hrn. Junghahn unbekannt geblieben zu sein.

Erlangen, 26. Mai 1898.

## 225. A. Piutti und R. Piccoli: Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf *p*- und *m*-Oxydiphenylamin.

(Eingegangen am 16. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Vor etwa 15 Jahren veröffentlichte der Eine von uns eine Arbeit[4]) über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf secundäre Monamine und machte dabei folgende Beobachtungen:

1) Gleiche Moleküle Anhydrid und Amin vereinigen sich direct ohne Wasserabspaltung zu einer doppelt substituirten Phtalaminsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + N\begin{matrix}CnHm\\Cn'Hm'\\H\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N<\begin{matrix}CnHm\\Cn'Hm'\end{matrix}\\COOH\end{matrix}.$$

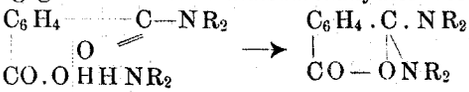
2) Ein Molekül Anhydrid reagirt mit zwei Molekülen Amin unter Wasserabspaltung, und es entsteht ein vierfach substituirtes Derivat eines asymmetrischen Diamidophtalids:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + 2N\begin{matrix}CnHm\\Cn'Hm'\\H\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}C\left(N<\begin{matrix}CnHm\\Cn'Hm'\end{matrix}\right)_2\\CO\text{---------}O\end{matrix} + H_2O.$$

3) Die zweifach substituirte Phtalaminsäure vereinigt sich während des Entstehens mit der secundären Base, welche noch nicht in Wirkung getreten, unter Salzbildung. Durch Wasserabspaltung bildet sich dann ein substituirtes Phtalid.

[1]) Diese Berichte **31**, 1234. [2]) Diese Berichte **28**, 3160; **30**, 869.
[3]) Diese Berichte **27**, 1241.
[4]) Gazz. Chim. Ital. XIII, 1883, 542; Ann. d. Chem. **227**, 181.

Der Sauerstoff für das austretende Molekül Wasser wird, wie weiter ausgeführt ist[1]), von dem Carbonyl genommen, welches schon mit einem Monaminrest verbunden ist, nicht aber von dem Hydroxyl der Carboxylgruppe; der einwerthige Monaminrest sättigt dann eine der zwei freiwerdenden Valenzen des Kohlenstoffs, während die andere sich mit dem Sauerstoff verbindet. Die dadurch entstehende Atomgruppirung gleicht der im Phtalsäureanhydrid vorhandenen.



Die Beobachtung einer ähnlichen Reaction bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf *m*-Oxydiphenylamin (*m*-Amidophenole) führte später in der Industrie (1887)[2]) zur Entdeckung der schönen Rhodaminfarbstoffe; bei der industriellen Darstellung unter Anwendung wasserentziehender Mittel ($H_2SO_4$, $ZnCl_2$ etc.) wurden jedoch keine Amidoderivate isolirt, welche denen analog gewesen wären, die der Eine von uns mit sauerstofffreien Basen erhielt. Wenigstens konnten wir in der uns zur Verfügung stehenden Literatur keine Angaben darüber finden. Durch gleichzeitiges Erhitzen von Anhydrid und alkylirtem *m*-Amidophenol (s. D. R. P. 44002) wurden Zwischenproducte von grosser Wichtigkeit für die Constitution der Rhodamine erhalten. Diese Substanzen verhielten sich jedoch wie Amidocarbonsäuren[3]).

Wir hatten nun in Verfolgung unserer früheren Arbeiten über die Derivate der Amidophenole mit zweibasischen Säuren ein gewisses Interesse, jene Reaction auch auf sauerstoffhaltige secundäre Basen auszudehnen, einmal um zu sehen, ob sie auch Amidoderivate geben würden, und dann, um die erhaltenen Substanzen in medicinischer Hinsicht mit den entsprechenden Derivaten der Amidophenole zu vergleichen, da diesen in hohem Grade antipyretische und analgetische Wirkungen zukommen.

Wir liessen zu diesem Zweck Phtalsäureanhydrid einwirken auf *p*-Oxydiphenylamin und *m*-Oxydiphenylamin.

---

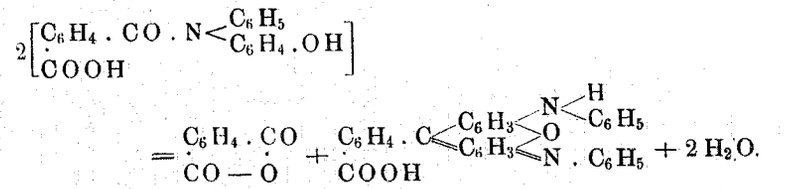
[1]) Gazz. Chim. Ital. XIII, pag. 561.

[2]) Diese Berichte **21**, Ref. 682, Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh., D. R. P. 44002, 13. Nov. 1887. — Diese Berichte **21**, Ref. 920, Jd. D. R. P. 45263, 14. Febr. 1888. — Diese Berichte **22**, Ref. 788, Jd. D. R. P. 48731, 1. Febr. 1889. — Diese Berichte **22**, Ref. 422, Jd. D. R. P. 47451, 18. März 1888. — Diese Berichte **22**, Ref. 625, Farbw. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 48367, 3. Juli 1888. — Diese Berichte **23**, Ref. 532, Farbenfabrik vormals Fr. Bayer & Cie., D. R. P. 51983, 15. Dec. 1888. — Bull. Soc. Chim. (3) **7**, 523—527, P. Monnet, Monit. Scient., 4e série, t. XI, II, p. 177.

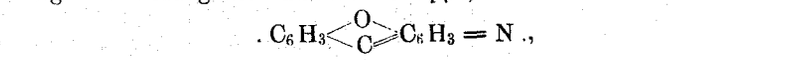
[3]) Pat. 85931, Chem. Zeitung 1896, p. 329 und 549.

Das Material haben wir zum Theil selbst dargestellt, zum Theil wurde es uns in liebenswürdiger Weise von der Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. zur Verfügung gestellt. Die Resultate waren folgende:

I. Die zweifach substituirten Phtalaminsäuren bilden sich ebenso leicht wie mit sauerstofffreien Aminen, sind aber weniger beständig und zersetzen sich bei Schmelzpunkttemperatur unter Bildung von Anhydrid und Wasser. Bei Anwendung von *m*-Oxydiphenylamin verwandelt sich die an sich farblose Phtalaminsäure in ein lebhaft violet gefärbtes Diphenylrhodamin:

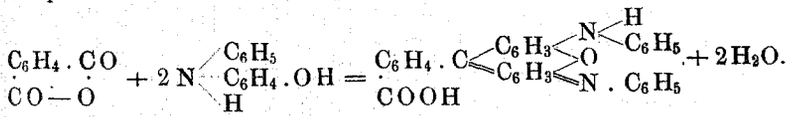


II. Bei denjenigen Derivaten der Phtalaminsäure, deren Carboxyl-Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, erfolgt die Zersetzung schon unterhalb des Schmelzpunktes. Ist dagegen der Wasserstoff der Phenolgruppe substituirt, so bildet sich kein Farbstoff oder wenigstens nur oberhalb des Schmelzpunktes. In diesem Falle erfolgt die Bildung der chinoïden Gruppe,



welche das Chromophor der Rhodamine bildet, weniger leicht.

III. Substituirte Phtalide werden nicht gebildet oder konnten wenigstens nicht isolirt werden. Die Wasserabspaltung erfolgt bei Anwendung von *m*-Oxydiphenylamin zwischen den Wasserstoffatomen der Phenylgruppe zweier Moleküle Amin und dem Carboxylsauerstoff des Phtalsäureanhydrids, sodass sich an Stelle des Phtalids das entsprechende Rhodamin bildet.

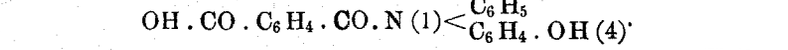


In Folgendem sind die experimentellen Versuche dargelegt.

*I. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf p-Oxydiphenylamin.*

1. Reaction gleicher Moleküle Anhydrid und Amin.

*p*-Oxydiphenylphtalaminsäure,



Berechnete Mengen Amin und Anhydrid werden in einem Kolben auf dem Sandbad erhitzt. Das Gemisch beginnt bei 60° zu schmelzen,

entwickelt bei 150° Wasserdämpfe und wird fest; zwischen 150 bis 195° schmilzt es wieder; es empfiehlt sich, diese Temperatur einige Zeit festzuhalten. Die geschmolzene Masse wird im Mörser zerkleinert und mit Sodalösung ausgezogen, wobei die färbenden Substanzen zurückbleiben. Die mit Salzsäure gefällte Säure wird aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Man erhält so farblose oder schwachgelbliche, wasserfreie Prismen vom Schmp. 191—192°; dieselben sind in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Essigsäure. Salpetersäure löst sie in der Wärme mit gelber Farbe. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine intensiv blaue Färbung, welche auf Zusatz von Wasser oder Alkohol wieder verschwindet. Bei 100° beständig, verliert die Säure, über den Schmelzpunkt erhitzt, Wasser und scheidet Anhydrid ab unter Bildung brauner Massen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

$C_{20}H_{15}NO_4$. Ber. C 72.07, H 4.5. N 4.2.
Gef. » 71.95, 72.07, » 4.63, 4.85, » 4.26.

Das Silbersalz, $C_{20}H_{14}NO_4Ag + 3^1/_2 H_2O$, wird erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat in der Kälte. Es ist schwach gefärbt und verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Ber. Ag 21.47. Gef. Ag 21.37, 21.48.

Das Kupfersalz, $(C_{20}H_{14}NO_4)_2Cu + 4 H_2O$, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat, ist von hellgrüner Farbe.

Ber. CuO 9.88, $H_2O$ 9.01. Gef. CuO 9.81, $H_2O$ 9.20.

Der Aethylester, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl erhalten, bildet leichte, seidenglänzende, zu Büscheln vereinte Nadeln, die bei 166—168° schmelzen.

*p*-Methoxydiphenylphtalaminsäure, $C_{21}H_{17}NO_4$. Die oben beschriebene Phtalaminsäure wird in absolutem Alkohol gelöst, mit Kalilauge neutralisirt und unter Erhitzen am Rückflusskühler mit berechneten Mengen Kalilauge und Jodmethyl versetzt. Die vom gebildeten Jodkalium abfiltrirte Lösung wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, und die Säure mit Salzsäure als amorpher Niederschlag gefällt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Man reinigt durch Lösen in Alkohol und fractionirtes Fällen mit Wasser. Schmp. 90—92°. Eine Säurebestimmung durch Titration ergab folgendes Resultat:

Ber. Na 6.62. Gef. Na 6.76.

Das Silbersalz, aus dem Natriumsalz mit Silbernitrat erhalten, ist in Wasser etwas löslich und gab bei der Analyse folgende Werthe:

$C_{21}H_{16}NO_4Ag$. Ber. Ag 23.78. Gef. Ag 23.53.

*p*-Aethoxydiphenylphtalaminsäure, $C_{22}H_{19}NO_4$. Wurde wie die vorhergehende erhalten und zeigt dieselben Eigenschaften. Schmp. 80—82°. Eine Titration ergab Folgendes:

Ber. Na 6.37. Gef. Na 6.42.

Das Silbersalz, wie oben erhalten, gab bei einer Metallbestimmung folgende Werthe:

$C_{22}H_{18}NO_4Ag$. Ber. Ag 23.07. Gef. Ag 22.88.

Sowohl der Aethylester wie die beiden zuletzt erwähnten Säuren geben, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, lebhaft blau gefärbte Producte, deren Farbe bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser wieder verschwindet.

Acetyl- und Benzoyl-Derivate. Essigsäureanhydrid, Acetyl- und Benzoyl-Chlorid liefern ungefärbte Producte, die in Alkohol, Aether und Essigsäure sehr löslich, in Wasser unlöslich sind. Auch sie geben die mehrfach erwähnte Reaction mit concentrirter Schwefelsäure.

### 2. Reaction zwischen einem Molekül Anhydrid und zwei Molekülen Amin.

Bei der Darstellung der Phtalaminsäure bleibt nach dem Ausziehen mit Sodalösung ein Rückstand, der in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Lösung erfolgt nur in concentrirter Schwefelsäure; durch Zusatz von Wasser wird ein stark gefärbtes Harz abgeschieden.

Dasselbe Product wird erhalten bei der Einwirkung von zwei Molekülen Amin. Doch entstehen auch hier bei wechselnder Temperatur und Dauer der Einwirkung verschiedene Mengen der Substanzen, und bei Anwendung von Druck immer dieselben, stark gefärbten, unlöslichen Körper. Steigerung der Temperatur vergrösserte deren Unlöslichkeit. Der Versuch, das substituirte Phtalid zu isoliren, wurde daher aufgegeben.

## *II. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf m-Oxydiphenylamin.*

### 1. Reaction zwischen gleichen Molekülen Anhydrid und Amin.

*m*-Oxydiphenylphtalaminsäure,

$$OH.CO.C_6H_4-CO.N(1)<\begin{matrix}C_6H_4.OH\,(3)\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Berechnet Mengen beider Körper werden in einem Bade von concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Die Masse beginnt bei 70° zu schmelzen und ist bei 120° völlig geschmolzen. Oberhalb dieser Temperatur wird sie fest und färbt sich violet. Durch Behandeln mit Alkohol erhält man die Säure in schwach gefärbten, krystallinischen Krusten, die bei 185° sich violet färben und bei 191—192° schmelzen. Die Säure löst sich in Alkohol und Sodalösung.

Die Analyse ergab Folgendes:

$C_{20}H_{15}NO_4$. Ber. C 72.07, H 4.50, N 4.20.
Gef. » 72.31, » 4.58, » 4.26.

Die Säure ist einbasisch, das Kaliumsalz und Natriumsalz sind in Wasser löslich, das Ammoniumsalz weniger. Die Salze der Schwermetalle sind unlöslich.

Das Silbersalz, aus dem Ammoniumsalz erhalten, bildet einen weissen voluminösen Niederschlag.

$C_{20}H_{14}NO_4Ag$. Ber. Ag 24.54. Gef. Ag 24.35.

Die Säure bildet mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphoroxychlorid oder concentrirter Schwefelsäure, erhitzt, auch in verdünnter Lösung leicht das Rhodamin.

Auch bei einfachem Erhitzen bis zur Schmelzpunkttemperatur tritt diese Reaction ein. Zuerst sublimirt Anhydrid, dann tritt Wasser aus und der Farbstoff kann durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Ammoniak erhalten werden. Schmilzt man die Säure mit gleichen Molekülen Anhydrid und Amin, so tritt die Bildung des Farbstoffes schon unterhalb 170° ein.

Der Aethylester, $C_{20}H_{14}NO_4(C_2H_5)$, wird aus dem Silbersalz mittels Jodäthyl erhalten und bildet glänzende krystallinische Krusten, die bei 155—157° schmelzen, unter Bildung einer stark violet gefärbten Flüssigkeit.

*m*-Methoxydiphenylphtalaminsäure, $C_{21}H_{17}NO_4$, wird erhalten durch Kochen des Kaliumsalzes der Säure mit berechneten Mengen alkoholischem Kali und Jodmethyl. Die alkoholische Lösung wird mit Salzsäure gefällt. Der Körper ist sehr löslich in Alkohol, Aether und Aceton und schmilzt bei 95 — 98°; bei 120° tritt Verfärbung ein.

Eine Säurebestimmung mit Natronlauge ergab folgendes Resultat:

$C_{21}H_{17}NO_4$. Ber. Na 6.62. Gef. Na 6.80.

Das Silbersalz ist in Wasser etwas mehr löslich, als das entsprechende Salz der *p*-Verbindung und gab bei der Analyse folgende Werthe:

$C_{21}H_{16}NO_4Ag$. Ber. Ag 23.79. Gef. Ag 23.93.

Die *m*-Aethoxydiphenylphtalaminsäure, $C_{22}H_{19}NO_4$, bildet sich wie die vorhergehende und zeigt dieselben Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei 90°; Violetfärbung tritt bei 118° ein.

Eine Titration mit Natronlauge ergab Folgendes:

$C_{22}H_{19}NO_4$. Ber. Na 6.37. Gef. Na 6.19.

Das Silbersalz, wie oben erhalten, ergab bei der Metallbestimmung folgende Werthe:

$C_{22}H_{18}NO_4Ag$. Ber. Ag 23.07. Gef. Ag 22.70.

Acetyl- und Benzoyl-Derivate. Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid bilden beim Erhitzen mit der Säure Verbindungen, die auch oberhalb des Schmelzpunktes keine Farbstoffe liefern. Die Bildung derselben tritt dagegen bei mässigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ein.

2. Reaction zwischen einem Molekül Anhydrid und zwei Molekülen Amin.

15 g Anhydrid und 30 g *m*-Amin werden im Schwefelsäurebad erhitzt. Die Masse schmilzt bei 60°, entwickelt bei 100° Gasblasen und wird braun. Bei 120 — 150° beginnt sie flüssig zu werden und schmilzt von 150—160° vollständig unter Violetfärbung; die letztere Temperatur wird 2 Stunden eingehalten. Die Masse wird dann mit Alkohol ausgekocht und dieser abdestillirt. Während des Kochens scheiden sich kleine cantharidengrüne Krystalle aus. Dieselben werden wiederholt mit Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, ausgekocht und schmelzen dann bei 260—262° unter theilweiser Sublimation.

Die Analyse ergab Folgendes:

$C_{32}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 79.66, H 4.56, N 5.81.
Gef. » 79.08, » 4.67, » 6.00.

Dieses Rhodamin, auf das in dem erwähnten Patent No. 45263 kaum hingewiesen wird, ist in Aether wenig löslich, in Benzol und Schwefelkohlenstoff etwas mehr. Aus diesen beiden Lösungen, welche farblos sind, scheidet verdünnte heisse Salzsäure das Chlorhydrat aus in Form eines voluminösen Niederschlags kleiner violetter Krystalle, die metallischen Glanz besitzen. Die alkoholische Lösung verliert bei der Behandlung mit Brom etwas von der intensiv violetten Farbe und scheidet beim Erkalten kleine violette Flocken aus.

Mit wässriger Kalilauge (25 pCt.) entsteht eine indigoblaue Färbung und bei Zusatz von Wasser im Ueberschuss eine weinrothe Färbung unter gleichzeitiger Abscheidung rothvioletter Massen. Diese Reaction dient zur Unterscheidung des Diphenylrhodamins von denen des Handels (Rhodamin extra, Meister, Lucius & Brüning; S. B. G. R. extra, F. Bayer), welche mit Brom eine rothviolette Färbung (bisweilen unter Abscheidung eines krystallinischen Farbstoffes) geben, die sich auf Zusatz von Kalilauge (25 pCt.) mehr oder weniger verfärbt. Das Diphenylrhodamin löst sich in Eisessig und bildet ein Acetat, dessen Krystalle denen des Fuchsins ähnlich sind. Ammoniak fällt daraus die freie Base.

Das Studium dieses Farbstoffes wurde, da es nicht zu unseren gegenwärtigen Untersuchungen in Beziehung steht, nicht weiter verfolgt.

Aus den Mutterlaugen wurden einmal glänzende abgeplattete Nadeln vom Schmp. 207° erhalten; dieselben zeigten Eigenschaften und Zusammensetzung des Phenylphtalimids. Die gesuchten Derivate des substituirten Phtaldiamids konnten nicht erhalten werden, und scheint es, dass sie sich unter diesen Bedingungen überhaupt nicht bilden oder sofort in Diphenylrhodamin übergehen.

Neapel, März 1898. Universität.

## 226. R. Nietzki und R. Bernard: Zur Kenntniss der Cedrirete.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Jahre 1878 hat A. W. Hofmann[1]) nachgewiesen, dass ein eigenthümliches Chinon, welches Liebermann unter dem Namen Cörulignon beschrieben und als ein Tetramethoxy-Diphenylchinon erkannt hatte, seine Bildung der Oxydation des Pyrogallol-Dimethyläthers verdankte. Hofmann zeigte ferner, dass bereits Reichenbach einen Körper von gleichen Eigenschaften und gleicher Herkunft unter dem Namen »Cedriret« fast 40 Jahre früher beschrieben hatte, und hat letzteren Namen als den ältesten wieder rehabilitirt.

In demselben Jahre (1878) fand der Eine[2]) von uns, dass durch Oxydation des Hydrotoluchinon-Dimethyläthers Körper von vermuthlich analoger Constitution und ähnlichen Eigenschaften entstehen.

Durch Oxydation geht das Dimethyl-Hydrotoluchinon unter Abspaltung einer Methylgruppe in einen cedriretartigen Körper über, welchem die nachfolgende Constitutionsformel ertheilt wurde.

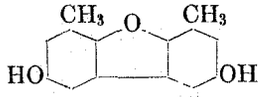
$$\begin{matrix} CH_3O \cdot C_7H_5 \cdot O \\ CH_3O \cdot C_7H_5 \cdot O \end{matrix}$$

Durch Reduction wurde das Hydrochinon erhalten. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure liessen sich die in den Hydroxylen vorhandenen Methylgruppen abspalten, gleichzeitig trat aber eine Anhydrisation im Sinne der Formel

$$\begin{matrix} OH \cdot C_7H_5 \\ OH \cdot C_7H_5 \end{matrix} \!\!>\!\! O$$

ein.

In dieser Anhydrisation sehen wir heute wohl den Beweis, dass die beiden Hydroxyle, welche die Wasserabspaltung erleiden, zur Bindung der beiden Kerne in der Orthostellung stehen, der Körper mithin ein Derivat des Orthodiphenylenoxyds von der Formel:



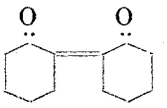

ist. Bezüglich der Cedriretformel aber herrscht heut zu Tage weniger Klarheit als vor 20 Jahren.

Die alte Superoxydformel, welche Gräbe für die Chinone aufgestellt hat, wird wohl jetzt ganz allgemein zu den überwundenen Standpunkten gezählt, und doch liegt dieser Formel der obige Ausdruck der Cedrirete zu Grunde. Bei Anwendung der Ketonformel

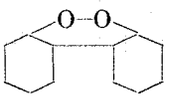
[1]) Diese Berichte **11**, 335.

[2]) R. Nietzki, diese Berichte **11**, 1278.

auf diese Körper kommt man einigermaassen in Verlegenheit, es bliebe hier nichts anderes übrig als der etwas gezwungene Ausdruck:



für das denkbar einfachste Cedriret, während bei Beibehaltung der Sauerstoffbindungen der hier entstehende Sechsring:



etwas Verlockendes hat.

Die hier obwaltende Unsicherheit veranlasste uns, die Arbeiten auf diesem Gebiete wieder aufzunehmen.

Inzwischen hatte K. Brunner durch Oxydation des Hydrotoluchinons einige Körper dargestellt, welche offenbar zu derselben Klasse von Verbindungen gehören[1]).

Das früher beschriebene Oxydationsproduct des Hydrotoluchinon-Methyläthers versuchten wir zunächst in ein Oxim überzuführen. Erhitzt man den Körper mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, so gehen die violetten Krystalle bald in Lösung und beim Erkalten scheiden sich bronceglänzende Nadeln von verändertem Aussehen aus. Der neue Körper, welcher nicht ohne Zersetzung schmelzbar ist, löst sich in den meisten indifferenten Lösungsmitteln sehr schwierig. Am besten lässt er sich aus Amylalkohol umkrystallisiren. Von Alkalilauge wird er leicht aufgenommen und durch Uebersättigung mit Säure daraus theilweise unverändert abgeschieden. Die Analyse zeigte deutlich, dass hier ein Monoxim vorlag, doch wurde, trotz des einheitlichen Aussehens, Kohlenstoff und Stickstoff etwas zu hoch gefunden.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{17}NO_4$. | Ber. | C 66.9, | H 5.92, | N 4.9. |
| | Gef. | » 67.74, 68.3, | » 6.43, 6.6, | » 5.44, 5.54. |

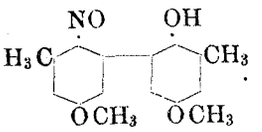
Vielleicht findet zwischen zwei Molekülen der Substanz eine partielle Anhydrisation statt. Durch Essigsäureanhydrid wird das Oxim in ein Monacetylderivat übergeführt.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{19}NO_5$. | Ber. | C 65.65, | H 5.77, | N 4.25. |
| | Gef. | » 65.99, 65.38, | » 5.95, 5.89, | » 4.45. |

Die Constitution des Oxims kann verschieden aufgefasst werden. Einmal als wahres Oxim des Chinons nach einer der für dieses an-

[1]) K. Brunner, Wiener Monatsh. 98, II.

genommenen Formeln, andererseits als Nitrosophenol nach der Formel:

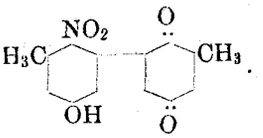


So wenig plausibel die letztere Formel auch erscheinen mag, schien sie uns doch am besten im Stande, das Verhalten des Körpers gegen Salpetersäure zu erklären.

Erwärmt man das Oxim mit der sechsfachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3, so geht es unter Entwickelung rother Dämpfe in Lösung und beim Erkalten scheidet sich ein Körper ab, welcher aus Alkohol in schön rothen, nicht unzersetzt schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{14}H_{11}NO_5$.

Ber. C 61.54, H 4.2, N 5.13.
Gef. » 61.61, 61.48, » 5.06, 4.52, » 5.29, 5.17.

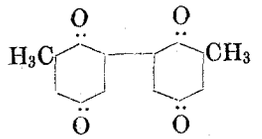
Es waren hier also zwei Methylgruppen entfernt, der entstehende Körper ist gleichzeitig Nitrokörper und Chinon und ihm kommt ohne Zweifel die nachstehende Constitutionsformel zu:



Dass hier in der That eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, beweist die Existenz eines Monacetylderivats, welches leicht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in hellgelben, bei 143° schmelzenden Nadeln.

$C_{14}H_{10}NO_5(C_2H_3O)$. Ber. C 60.95, H 4.12.
Gef. » 60.95, » 4.45.

K. Brunner stellte durch Oxydation von Hydrotoluchinon zwei Körper dar, von welchen er den einen als Ditolyldichinon von der Constitution:

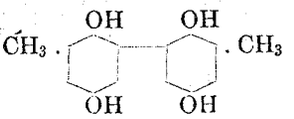


bezeichnet; der andere dagegen, welcher viel Aehnlichkeit mit unserem Oxydationsproduct aus Dimethylhydrotoluchinon (welches wir schlechtweg als Ditolyl-Cedriret bezeichnen wollen) hat, wird als eine chinhydronartige Verbindung des ersteren mit seinem Hydrokörper angesehen. Es gelang uns nun, das Ditolyldichinon von Brunner

aus unserem Ditolyl-Cedriret zu erhalten. Man hatte nur nöthig, letzteren Körper mit verdünnter Salpetersäure zu kochen und erhielt so die Verbindung in gelben Krystallen vom Schmp. 163°. Auch durch directe Oxydation des Dimethylhydrotoluchinons, nach der früher angegebenen Methode, konnte der Körper erhalten werden, wenn man nach der Bildung des Cedrirets weiteres Chromat zusetzt und die Temperatur auf ca. 50° steigert. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich der Körper in gelben Krystallen aus. Wir haben den Körper analysirt und bestätigen die von Brunner angegebene Zusammensetzung.

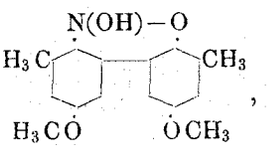
$C_{14}H_{10}O_4$. Ber. C 69.42, H 4.13.
Gef. » 69.80, 69.10, » 4.02, 4.36.

Durch Reduction mit Schwefelammonium geht der Körper in das ebenfalls von Brunner beschriebene Tetraoxyditolyl:

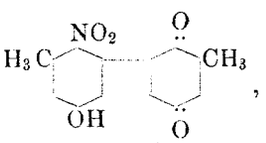


(Schmp. 203°) über.

Die obigen Thatsachen werfen nun ein ganz neues Licht auf das Oxydationsproduct des Hydrotoluchinonäthers, vielleicht auf die ganze Klasse der Cedriretkörper. Sie sprechen dafür, dass Ersteres nicht, wie man bisher glaubte, symmetrisch, sondern unsymmetrisch constituirt ist. Aus dem Ditolyl-Cedriret ist ein Monooxim entstanden, welchem nach der symmetrischen Formel die Constitution:

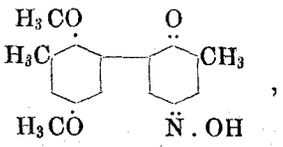


oder eine entsprechende Ketonformel zukommen sollte. Dieses geht bei der Oxydation unter gleichzeitiger Abspaltung zweier Methylgruppen in einen Körper über, der gleichzeitig ein Nitrophenol und ein Chinon ist. Kommt aber diesem Körper wirklich die oben angenommene Constitution:



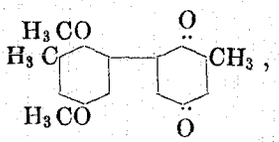
zu, und eine andere ist kaum möglich, so ist seine Bildung aus einem Oxim obiger Constitution kaum verständlich.

Anders wäre es, wenn dieser Substanz die unsymmetrische Formel:

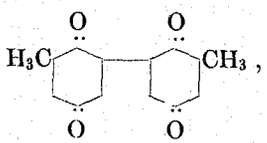


oder die tautomere Nitrosoformel zukäme. Hier würde zunächst der Chinonoximrest nach Art des Nitrosophenols zum Nitrophenol oxydirt, während der andere Kern seine beiden Methylgruppen verliert und in einen weiteren Parachinonrest übergeht.

Dem Cedriret aus Dimethylhydrotoluchinon käme alsdann die Formel:



zu. Bei weiterer Oxydation geht es unter Abspaltung von zwei Methylgruppen in den Brunner'schen Körper:



über.

Diese Anschauung bedarf allerdings noch einer weiteren experimentellen Prüfung, und wenn sie sich bestätigt, würden diese Körper von den Liebermann-Hofmann'schen Cedrireten zu trennen sein, deren Bildung sich nicht gut mit obiger Anschauung in Einklang bringen lässt.

Basel. Organ. Laboratorium von R. Nietzki.

## 227. M. Conrad und R. Gast: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 21. Mai.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen über einige Derivate des Monobromdimethylacetessigesters[1]) wurden Versuche angestellt, den Wasserstoff der Acetylgruppe von dialkylsubstituirten Acetessigestern durch verschiedene Radicale zu ersetzen. Wir werden alsbald in der Lage sein, über Amido-Cyan- und Oxaldimethyl-Acetessigester zu berichten. Zunächst wollen wir hier die bei der Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester gewonnenen Resultate niederlegen.

Bekanntlich findet die Synthese von Acetessigester, Benzoylessigester, Oxalessigester, von 1.3-Diketonen u. s. w. stets unter Abspaltung von Alkohol beziehungsweise unter Bildung von Natriumäthylat statt. Da reines Aethylacetat gegen metallisches Natrium ziemlich indifferent ist, die hiermit erzielten Synthesen aber ebenso gut oder noch besser mit Natriumäthylat als mit Natrium sich ausführen lassen, so kam man zu der Auffassung, dass die Wirkung des Natriums überhaupt nur eine mittelbare sei, insofern nämlich aus als Verunreinigung schon vorhandenem oder durch eine dem Metalle anhaftende Feuchtigkeit gebildetem Alkohol vorerst Natriumäthylat entsteht. Nef[2]) geht sogar so weit, dass er behauptet, auch Malonsäureester werde von Natrium nur deshalb angegriffen, weil Aethylalkohol ihn verunreinigt oder weil dieser sich bei der Reaction bildet. Es wäre aber mit der Darstellung reiner Präparate doch schlecht bestellt, wenn der so constant bei 197—198° siedende Malonsäureester sich nicht frei von dem um 120° niedriger siedenden Alkohol erhalten liesse. Dass der mit Chlorsilicium angeblich gereinigte Ester nach Nef mit Natrium nicht reagirt, braucht man nicht auf die Entfernung der letzten Spuren von Alkohol zurückzuführen, sondern es ist vielmehr zu vermuthen, dass der Ester bei der Behandlung mit Chlorsilicium durch etwas Chlorwasserstoff verunreinigt wird, und dass hierdurch das blanke Metall sich mit einer dünnen Schicht Chlornatrium überzieht und so mehr oder weniger indifferent sich verhält. In der That wirkt Natrium auf Malonsäureester, in welchen einige Bläschen trocknen Chlorwasserstoffgases eingeleitet wurden, äusserst träge.

Mit Rücksicht auf die zahlreichen Betrachtungen, welche J. und W. Wislicenus, von Baeyer, Claisen, Michael, Nef u. A. über die Entstehung des Acetessigesters und ähnlicher Körper angestellt haben, suchte der Eine von uns seit längerer Zeit nach einer Reaction, bei der zwei Ester ohne Abspaltung von Alkohol zusammen-

[1]) Diese Berichte **30**, 856, 864. [2]) Ann. d. Chem. **266**, 113.

treten. Es gelang dies, als er Dimethylacetessigester mit Natrium behandelte.

Die Frage, ob die Dialkylacetessigester mit Natrium reagiren, hat bisher keine experimentelle Beantwortung gefunden, wahrscheinlich deshalb, weil J. Wislicenus in seiner grundlegenden Arbeit über die Acetessigestersynthesen[1]) angiebt, dass reiner Diäthylacetessigester weder bei gewöhnlicher Temperatur noch im erhitzten Wasserbade von Natrium angegriffen wird.

Dimethylacetessigester, dessen Reinheit durch den Siedepunkt und durch das Ausbleiben jeglicher Färbung mit Eisenchlorid geprüft wurde, reagirt bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach Verlauf mehrerer Stunden nicht mit Natrium. Erhitzt man aber auf 95—100°, so löst sich das Metall auf, und bei 115—125° verläuft die Reaction unter Wasserstoffentwickelung ziemlich rasch. Wir schlugen daher folgendes Verfahren ein. 86 g Dimethylacetessigester wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Oelbad auf 110—120° erhitzt und hierzu allmählich 6.9 g Natrium eingetragen. Nach 2 Stunden war noch eine kleine Quantität (0.6 g) Metall, die wir mit dem Spatel herausnahmen, unverbraucht. Die eine feste weisse Natriumverbindung enthaltende Reactionsmasse wurde mit der nöthigen Säuremenge neutralisirt, mit Wasser geschieden, und der in der ätherischen Schicht befindliche Theil der fractionirten Destillation unterworfen. Von der unter 100° siedenden Menge (etwa 24 g) erkannten wir die hauptsächlich zwischen 90—92° übergehende, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit als

Isobuttersäuremethylester.

0.0893 g Sbst.: 0.1917 g $CO_2$, 0.0789 g $H_2O$.

$C_5H_{10}O_2$. Ber. C 58.78, H 9.88.
Gef. » 58.56, » 9.89.

Etwa 30 g gingen zwischen 220—240° über. Bei wiederholter Destillation siedete die Hauptmenge zwischen 228—232°.

0.1125 g Sbst.: 0.2386 g $CO_2$, 0.0751 g $H_2O$.

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.04, H 7.57.
Gef. » 57.85, » 7.47.

Dieser neue Körper stellt eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, besitzt eine schwach saure Reaction und ist mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. in jedem Verhältniss mischbar. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth. Die so charakterisirte Verbindung ist demnach als γ-Acetyldimethylacetessigester oder als 2.2-Dimethyl-3.5-hexandionsäuremethylester aufzufassen. Collie[2]) hat der aus Dehydracetsäure gewonnenen Ver-

[1]) Ann. d. Chem. 186, 192. [2]) Diese Berichte 24, R. 857.

bindung $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.COOH$ den Namen Triacetsäure zuertheilt; folglich kann der vorliegende Körper auch als α-Dimethyltriacetsäureester bezeichnet werden.

Seine Entstehung drückt folgende Gleichung aus:

$$2\,CH_3CO.C\begin{matrix}<CH_3\\<CH_3\\<COOCH_3\end{matrix} + Na = CH_3CO.CHNa.CO.C\begin{matrix}<CH_3\\<CH_3\\<COOCH_3\end{matrix} + H$$
$$+ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.COOCH_3.$$

Dabei ist wie beim Acetessigester eine Umlagerung in

I. $CH_3.C(OH):CH.CO.C\begin{matrix}<CH_3\\<CH_3\\<COOCH_3\end{matrix}$ oder in

II. $CH_3.CO.CH:C(OH).C\begin{matrix}<CH_3\\<CH_3\\<COOCH_3\end{matrix}$

nicht ausgeschlossen. Letztere Formel II ist aus später zu erörternden Gründen jedoch nur wenig wahrscheinlich.

Natrium-γ-acetyldimethylacetessigester schlägt sich als weisse krystallinische Substanz nieder, wenn man den reinen Ester mit einer ätherisch-methylalkoholischen Natriummethylatlösung schüttelt.

0.3234 g Sbst.: 0.1152 g $Na_2SO_4$.

$NaC_9H_{13}O_4$. Ber. Na 11.08.
Gef. » 11.55.

Das Natrium durch organische Reste z. B. mittels Methyljodid oder Monochloressigester zu ersetzen, gelingt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch im erhitzten Wasserbade.

Die Kupferverbindung bildet sich, wenn man den mit Petroläther vermischten Ester mit einer Kupferacetatlösung schüttelt. Der blassblaue krystallinische Niederschlag ist nach dem Trocknen in Petroläther schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Essigester leicht löslich. Er schmilzt bei 109°.

0.1575 g Sbst.: 0.2869 g $CO_2$, 0.0876 g $H_2O$.
0.1439 g Sbst.: 0.0262 g CuO.

$Cu(C_9H_{13}O_4)_2$. Ber. C 49.81, H 6.04, Cu 14.63.
Gef. » 49.69, » 6.23, » 14.54.

Monoximverbindung. Wird die methylalkoholische Lösung des γ-Acetyldimethylacetessigesters mit den zur Erzeugung eines Dioxims erforderlichen Quantitäten Natriumbicarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Wasser am Rückflusskühler eine halbe Stunde erhitzt und hernach der Alkohol verdunstet, so scheidet sich das Monoxim als farbloses Oel ab, das aber alsbald erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Holzgeist gereinigt werden kann.

Der Schmelzpunkt des Productes liegt bei 115°.

0.1275 g Sbst.: 0.2490 g $CO_2$, 0.0835 g $H_2O$.
0.2461 g Sbst.: 15.4 ccm N (16°, 748 mm).

$C_9H_{15}O_4N$. Ber. C 53.69, H 7.52, N 6.98.
Gef. » 53.27, » 7.33, » 7.22.

Da es nicht gelang, eine Dioximverbindung darzustellen, so ist anzunehmen, dass der $\gamma$-Acetyldimethylacetessigester nur eine Carbonylgruppe enthält und das Oxim die Formel

$$CH_3.C(OH):CH.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}-\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{C}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

besitzt.

Die Zersetzung des $\gamma$-Acetyldimethylacetessigesters durch verdünnte Salzsäure erfolgt im zugeschmolzenen Rohr nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung eines Oeles, das zwischen 160—170° siedet, mit Eisenchlorid sich tiefroth färbt und beim Schütteln mit Kupferacetat eine unlösliche Kupferverbindung liefert. Diese scheidet sich aus heisser methylalkoholischer Lösung in seidenglänzenden, blassblauen Nadeln ab und schmilzt glatt bei 171°. Die Analyse ergab die für das Kupfersalz des Acetylisobutyrylmethans stimmenden Zahlen.

0.1330 g Subst.: 0.2587 g $CO_2$, 0.0840 g $H_2O$.
0.1584 g Subst.: 0.0389 g CuO.

$Cu(C_7H_{11}O_2)_2$. Ber. C 52.90, H 6.98, Cu 19.97.
Gef. » 53.06, » 7.07, » 19.61.

Der $\gamma$-Acetyldimethylacetessigester spaltet sich also durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Acetylisobutyrylmethan und Kohlensäure:

$$CH_3CO.CH_2.CO.\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{C}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2O = CH_3CO.CH_2.CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + CO_2 + CH_3.OH.$$

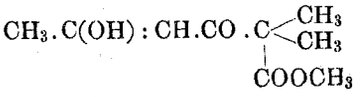
Auch beim Kochen mit Barytwasser tritt dieselbe Zersetzung ein. Versetzt man das ausgeschiedene Baryumsalz mit Salzsäure, so entwickelt sich Kohlensäure, und es scheidet sich ein Oel ab, welches wir wieder in das bei 171° sich schmelzende Kupfersalz überführen konnten.

### Einwirkung von concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf $\gamma$-Acetyldimethylacetessigester.

Collie hat gezeigt[1]), dass das Lacton der Triacetsäure durch Ammoniak in ein Pyridinderivat, das $\alpha'\gamma$-Dihydroxy-$\alpha$-picolin um-

[1]) Journ. chem. soc. 59, 617; 61, 721.

gewandelt wird. Demnach stand zu erwarten, dass auch der γ-Acetyldimethylacetessigester, falls er die der Triacetsäure entsprechende Constitution

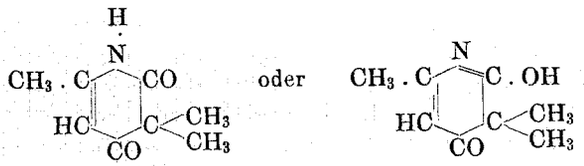


besitzt, einer analogen Reaction fähig sei. Lässt man ein Gemisch von 10 g dieses Esters und 25 ccm concentrirter Ammoniakflüssigkeit erst mehrere Stunden in einem verschlossenen Gefässe stehen und erhitzt dann noch etwa eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade, so erhält man nach dem Eindampfen, neben etwas Oel, eine weisse krystallinische Masse in befriedigender Ausbeute (6 g). Dieselbe scheidet sich aus der heissen Essigester- oder Benzol-Lösung beim Erkalten in Form compacter, farbloser, gut ausgebildeter, prismatischer Krystalle ab. Sie schmilzt glatt bei 140°, ist in Aether wenig, in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser sowie in Alkohol leicht löslich.

0.1080 g Subst.: 0.2471 g $CO_2$, 0.0728 g $H_2O$.
0.2113 g Subst.: 16.9 ccm N (19.5°, 753 mm).

$C_8H_{11}NO_2$. Ber. C 62.70, H 7.23, N 9.17.
Gef. » 62.41, » 7.54, » 9.14.

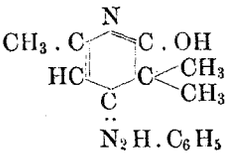
Diesem Producte dürfte eine der beiden Formeln:



zuerkannt werden, d. h. es ist das Lactam oder Lactim der 2.2-Dimethyl-3-keto-5-amino-4-hexensäure oder mit anderen Worten ein Trimethyldiketotetrahydropyridin, respective, da auch die Enolform zu berücksichtigen ist, ein Trimethyl-α-oxy-γ-ketodihydropyridin.

Für die Enolformel spricht der Umstand, dass auch bei grossem Ueberschuss von Phenylhydrazin nur eine Monophenylhydrazinverbindung dargestellt werden kann. Dieselbe bildet sich beim Erhitzen einer Lösung obigen Körpers in verdünntem Weingeist auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin und scheidet sich beim Er-

kalten in Form glänzender gelber Blättchen aus. Der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons:



liegt bei 155°.

0.1178 g Subst.: 0.2968 g $CO_2$, 0.0768 g $H_2O$.
0.1549 g Subst.: 23.5 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{14}H_{17}N_3O$. Ber. C 69.07, H 7.05, N 17.31.
Gef. » 68.73, » 7.30, » 17.39.

## 228. Albert Baur-Thurgau: Ueber Keton-Moschus.

(Eingegangen am 25. Mai.)

In den Jahren 1892/93 wurden mehrere deutsche und französische Patent-Anmeldungen bekannt, nach welchen künstlicher Moschus durch Nitriren gewisser Ketone erhalten werden sollte. Nach einer dieser Anmeldungen wurden solche Ketone erhalten durch trockne Destillation von toluylsaurem und valeriansaurem Calcium, oder aus Toluol resp. Xylol, Aluminiumchlorid und Valeriansäurechlorid. Nach einer andern Methode wurde Butyltoluol mit Benzoësäure-Anhydrid und Phosphorpentoxyd behandelt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Ketone wurden einer passenden Nitrirung unterworfen. Wie hierseitig angestellte Untersuchungen ergaben, liefern jedoch diese Ketone keine nach Moschus riechenden Producte. Die in das Xylol eingeführte Valerylgruppe ist nicht im Stande, die tertiäre Butylgruppe zu ersetzen, und das benzoylirte Butyltoluol giebt bei der Nitrirung keine Moschusproducte.

Wenn man jedoch in das Butyltoluol oder Butylxylol die Acetylgruppe einführt, so erhält man Methylketone, welche bei der Nitrirung stark nach Moschus riechende Producte geben. In gleicher Weise verhalten sich die Butyryl- und Valeryl-Ketone [1]). Die Untersuchung hat, wie voraus zu sehen war, ergeben, dass diese Producte sich vom Trinitrobutyltoluol resp. Xylol in der Weise ableiten lassen, dass man eine Nitrogruppe durch eine der genannten Ketongruppen ersetzt.

[1]) (D. R. P. No. 87130) der Fabrique de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse.

Keton-Moschus aus Butyltoluol.

Um aus Butyltoluol ein reines Methylketon zu gewinnen, bedient man sich am besten derjenigen Methode, welche Victor Meyer (diese Berichte **29**, 1413) für Diketone angegeben hat: 1 Theil Butyltoluol wird mit 10 Theilen Schwefelkohlenstoff und 6 Theilen Aluminiumchlorid in einem Kolben abgekühlt, so schnell als es die sofort eintretende Reaction erlaubt, mit 6 Theilen Acetylchlorid versetzt und dann sofort auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand auf Eis gegossen und in gewohnter Weise verarbeitet. Man erhält so 50—60 pCt. des angewandten Butyltoluols an reinem Keton vom Kp. 255—258°, ein angenehm aromatisch riechendes Oel.

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.10, H 9.47.
Gef. » 82.14, » 9.80.

Die Nitrirung desselben in 100-proc. Salpetersäure bei 0° liefert ein Dinitroproduct, aus Alkohol in breiten Nadeln vom Schmp. 131° krystallisirend, von starkem Moschusgeruch.

$C_{13}H_{16}N_2O_5$. Ber. C 55.71, H 5.71, N 10.00.
Gef. » 55.77, » 6.11, » 10.14, 10.15.

Was die Constitution dieses Productes anbelangt, so befindet sich die Ketongruppe jedenfalls nicht in symmetrischer Stellung, sondern steht an einer derjenigen Stellen, welche im Trinitrobutyltoluol von Nitrogruppen besetzt sind. Zum Vergleich wurde dieses symmetrische Keton dargestellt. Das Butylxylol-1.3.5 oxydirt sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu einer Butyltoluylsäure, leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwer löslich in Ligroïn, weisse Blättchen vom Schmp. 162°.

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 75.00, H 8.33.
Gef. » 74.57, » 8.57.

100 g Butylxylol werden mit 400 g Salpetersäure von 1.12 Vol.-Gewicht drei Tage am Rückflusskühler gekocht. Das theilweise erstarrte Oel wird mit verdünnter Natronlauge behandelt; die alkalische Lösung zwecks Zerstörung des an der Methylgruppe nitrirten Productes mit Kaliumpermanganat oxydirt, und aus dem Filtrat die Carbonsäure ausgefällt. Mit Ligroïn kalt gewaschen, ist dieselbe ganz weiss.

Deren Chlorid (Sdp. 258—260°) wird mit Natriumacetessigester in bekannter Weise in Reaction gebracht und verseift; man erhält ein festes Keton vom Schmp. 47° und Sdp. 260°.

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.10, H 9.47.
Gef. » 81.33, » 9.92.

In analoger Weise nitrirend, erhält man ein Dinitroproduct vom Schmp. 103°.

$C_{13}H_{16}N_2O_5$. Ber. N 10.00. Gef. N 10.03.

Dasselbe ist vollständig geruchlos.

### Ketonmoschus aus Butylxylol.

Das Methylketon wird in vorzüglicher Ausbeute in gewöhnlicher Weise erhalten. 100 g Butylxylol mit 30 g Aluminiumchlorid werden langsam mit 50 g Acetylchlorid versetzt. Nach schwachem Erwärmen giesst man auf Eis, destillirt aus dem Oel mit Wasserdampf das Butylxylol ab und fractionirt den Rückstand.

Das Methylketon kocht bei 265°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Ligroïn, Benzol etc., krystallisirt aus Aether beim Verdunsten in grossen Tafeln und zeigt den Schmp. 48°.

$C_{14}H_{20}O$. Ber. C 82.35, H 10.19.
Gef. » 82.18, » 10.19.

Dasselbe war in keiner Weise mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin in Reaction zu bringen; leichter bildet sich die Benzylidenverbindung.

In 10 Theile 100-proc. Salpetersäure bei 0° eingetragen, nitrirt es sich glatt, ohne Bildung wesentlicher Mengen von Nebenproducten, zu einer Dinitroverbindung, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc., schwieriger in Ligroïn und 60-procentiger Essigsäure; Schmp. 136°, besitzt starken Moschusgeruch.

$C_{14}H_{18}N_2O_5$. Ber. C 57.14, H 6.11, N 9.52.
Gef. » 57.31, » 6.28, » 9.56.

Reagirt auch nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Die Benzylidenverbindung zeigt Schmp. 140°, die Trichloräthylidenverbindung schmilzt bei 179°.

$C_{16}H_{17}N_2O_5Cl_3$. Ber. N 6.61. Gef. N 6.81.

Die Oxydation des Butylxylylketons mit Kaliumpermanganat führt zur Glyoxylsäure, wenn man die Temperatur nicht über 65° gehen lässt; die Ausbeute ist sehr gut.

50 g Keton wurden mit 10 g Kali in 1 L Wasser auf 60—65° erwärmt und mit einem Rührwerk gut emulsionirt, dazu 100 g Kaliumpermanganat, in 1 L Wasser gelöst, langsam zugegeben.

Die Glyoxylsäure liess sich nicht krystallisiren, zeigt den diesen Körpern eigenthümlichen unscharfen Schmelzpunkt, hier bei 90—110° liegend; deren Methylester ist ölig und lässt sich leicht nitriren, man erhält schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 127°.

$C_{15}H_{18}N_2O_7$. Ber. 8.25. Gef. 8.30.

Derselbe ist ohne Geruch.

Die Glyoxylsäure liefert, mit Anilin oder *p*-Toluidin nach Bouveault erhitzt, den später zu beschreibenden Butylxylylaldehyd, mit rauchender Schwefelsäure die Butylxylylcarbonsäure, Schmp. 168°, leicht löslich in Alkohol, Benzol etc., schwer in Ligroïn.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.72, H 8.73.
Gef. » 75.51, » 8.80.

Durch Reduction der Glyoxylsäure mit 50-proc. Schwefelsäure und Zinkstaub, erhält man die entsprechende Mandelsäure, weisse Blättchen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 120°.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.18, H 8.47.
Gef. » 71.04, » 8.68.

Wenn man bei der Oxydation des Ketons höher als 70° geht, so bleibt ein grosser Theil des Ketons unangegriffen, insofern man nur die für die Bildung der Glyoxylsäure nöthige Menge Permanganat genommen hat. Die gebildete Glyoxylsäure hat sich sofort weiter oxydirt unter Bildung von Butylxylylcarbonsäure, Glyoxylcarbonsäure und Dicarbonsäure.

Beim Ansäuern des Filtrates vom Braunstein erhält man ein dickes Oel, in welchem genannte Säuren folgendermaassen nachgewiesen werden können. Man giebt das ölige Säuregemisch in kleinen Mengen zu kochender 40—50-procentiger Schwefelsäure unter gleichzeitiger Zugabe des gleichen Gewichtes an Zinkstaub, filtrirt nach dem Erkalten und zieht den Rückstand mit Sodalösung aus. Die wieder gefällten und getrockneten Säuren erhitzt man im Oelbad auf 200°. Diese Schmelze enthält nun Butylxylylcarbonsäure, Butylmethylphtalid und Butylphtalidcarbonsäure. Zieht man mit Sodalösung aus, so bleibt das Phtalid zurück, weisse krystallinische Masse, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser, von schwachem Benzaldehydgeruch.

Schmp. 85.5°, Sdp. 275. $C_{13}H_{16}O_2$. Ber. C 76.47, H 7.84.
Gef. » 76.07, » 7.91.

Beim Nitriren in 100-procentiger Salpetersäure bilden sich zwei Mononitroproducte, von denen das eine, vom Schmp. 154°, in Alkohol leicht löslich ist.

$C_{13}H_{15}NO_4$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.88.

Das zweite, bei 181° schmelzende, ist schwerer löslich in Alkohol. N gef. 5.93.

Aus dem vom Phtalid getrennten Carbonsäuregemisch zieht man mit 50-procentigem Alkohol erst die schon beschriebene Butylxylylcarbonsäure (Schmp. 168°) aus, dann mit starkem Alkohol die Phtalidcarbonsäure, Schmp. 273°, lange farblose Nadeln aus Alkohol.

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66.60, H 5.98.
Gef. » 66.88, » 6.05.

Im Rückstand finden sich noch Butylmethylphtalsäuren, welche sich durch einen hohen Schmelzpunkt und Schwerlöslichkeit in Alkohol auszeichnen.

Die Oxydation des Ketons mit verdünnter Salpetersäure führt zu den Dinitrosacylen von Hollemann, Ber. 20, 3359, wobei je nach der Stärke der angewandten Salpetersäure noch Nitrirung eintritt. Ein nicht nitrirtes Dinitrosacyl erhält man, wenn man 1 Theil Keton

in 5 Theilen Eisessig löst und mit 5 Theilen Salpetersäure von 20 pCt. auf dem Wasserbade versetzt und erwärmt, bis keine krystallinische Abscheidung mehr erfolgt. Das Dinitrosacyl ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol; hellgelbe Nadeln. Schmp. 201°.

$(C_{12}H_{17}C_2NO_2)_2$. Ber. N 6.06. Gef. N 6.30.

Die Verbindung giebt beim Erwärmen mit Natronlauge leicht die bekannte Butylxylylcarbonsäure, Schmp. 168°, und ist dadurch als Dinitrosacyl charakterisirt. Bei Anwendung von Salpetersäure von 60 pCt. erhält man das Dinitro-dinitrosacyl, Nadeln aus Alkohol, Schmp. 176°.

$(C_{14}H_{16}N_2O_4)_2$. Ber. C 60.87, H 5.79, N 10.14.
Gef. » 60.92, » 6.27, » 10.41.

Dasselbe giebt, mit Natronlauge erwärmt, eine Mononitrobutylxylylcarbonsäure, Schmp. 190°.

$C_{13}H_{11}NO_4$. Ber. N 5.57. Gef. N 5.69.

Das Tetranitrodinitrosacyl bildet sich mit 100-proc. Salpetersäure und findet sich immer als alkoholunlösliches Nebenproduct bei der Darstellung von Keton-Moschus. Vollständig unlöslich in Alkohol, Ligroïn, besser in Benzol, leicht in Chloroform, aus dem es in dicken Prismen krystallisirt. Schmp. 245°.

$(C_{14}H_{15}N_3O_6)_2$. Ber. C 52.30, H 4.67, N 13.08.
Gef. » 52.57, » 4.93, » 13.29.

Beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge eine Dinitrobutylxylylcarbonsäure, Schmp. 236°, gebend; schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Benzol etc.

$C_{13}H_{10}N_2O_6$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.56.

Um den Methylester dieser Säure darzustellen, muss man dieselbe erst mittelst Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandeln; dieses Chlorid krystallisirt aus Benzol in Nadeln. Schmp. 99°.

Ber. N 8.91. Gef. N 8.92.

Mit Natriummethylat erhält man leicht den Methylester, schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 96°.

Ber. N 9.03. Gef. N 9.03.

Derselbe ist geruchlos.

Die Oxydation des Keton-Moschus, mit Kaliumpermanganat unter denselben Bedingungen wie die des Ketons ausgeführt, lieferte die Dinitroglyoxylsäure, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Ligroïn, Benzol, Xylol, und nicht in krystallinischer Form zu erhalten; deren Methyläther ist schon erwähnt worden.

In Eisessig mit Permanganat oder Chromsäure erhält man die schon beschriebene Dinitrosäure vom Schmp. 236°. Die Stellung der Acetylgruppe in diesem Keton ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Von andern Ketonen des Butylxylols wurden dargestellt das Butyrylketon, Sdp. 290–295°, Schmp. 50°,

$C_{16}H_{24}O$. Ber. C 82.75, H 10.34.
Gef. » 82.48, » 10.64,

dessen Dinitroproduct den Schmp. 128° zeigt.

Ber. N 8.69. Gef. N 8.91.

Dieser Körper riecht stark nach Moschus.

Das Valerylketon ist ein dickflüssiges, stark aromatisch riechendes Oel, siedet bei 185—190° unter einem Druck von 14 mm und lässt sich ebenfalls leicht nitriren. Das Dinitroproduct bildet lange, schwach gelbe Nadeln aus Alkohol und schmilzt bei 151°.

Ber. N 8.33. Gef. N 8.40.

Dasselbe ist noch ein starker Moschus.

Ueber die Ketone, erhalten aus Metaxylol und Valerylchlorid, sowie aus Butylxylol und Benzoylchlorid wird von anderer Seite berichtet werden.

Mülhausen i/E., Mai 1898.

---

## 229. Julius Tafel: Reactionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

In der gleichbetitelten Abhandlung des letzten Heftes ist (auf S. 1152 unten) durch Auslassung zweier Worte eine Unrichtigkeit entstanden. Es soll dort heissen: »wir haben . . . . eine vollkommene Indifferenz« des Benzolkerns »dieser Salze den beiden Halogenen gegenüber beobachtet«. Das Phenyltrimethylammoniumbromid als Ganzes ist gegen Brom nicht indifferent, sondern vereinigt sich mit ihm, wie wohl alle quaternären Ammoniumsalze zu Perbromiden. Von diesen hat Hr. Brendler das schön krystallisirende luftbeständige Phenyltrimethylammoniumtribromid mehrfach analysirt.

$(CH_3)_3(C_6H_5)NBr_3$. Ber. Br 63.83. Gef. Br 63.84.

Das Salz lässt sich aus warmem Alkohol unzersetzt umkrystallisiren und erscheint dann in rothgelben Nadeln, welche unscharf bei 112° schmelzen. Durch gelindes Erwärmen der gelbrothen Lösung in Aceton wird es glatt in farbloses Phenyltrimethylammoniumbromid zurückverwandelt.

## 230. J. W. Brühl: Spectrochemie des Stickstoffs. VI.[1])

### Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, im homogenen flüssigen und gasförmigen Zustande.

[Nach Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 577 (1898) für die »Berichte« bearbeitet vom Verfasser.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Inhalt: Einleitung. — I. Salpetrige Säure und Salpetersäure, Nitrite, Nitrate und Nitrokohlenwasserstoffe. — II. Hydrazine und Diazoverbindungen. — III. Azoxyalphyle. — IV. Nitrosalkylamine und Nitrosacylamine. — V. Nitramine und Nitramide. — VI. Stickoxydul, molekularer Stickstoff und Sauerstoff. — Zusammenfassung.

### Einleitung.

Die Frage, welche Constitutionsformeln den Stickstoffsauerstoffverbindungen zugeschrieben werden sollen, steht gegenwärtig im Vordergrunde des chemischen Interesses, und sie hängt nahe zusammen mit dem wichtigen und so lebhaft discutirten Problem der Diazokörper. Auf dem Wege, welchen die Forschung bisher eingeschlagen hat, ist es noch nicht möglich gewesen, zu gesicherten Resultaten zu gelangen, und selbst die einfachsten Fragen, wie z. B. die nach der Constitution der Salpetersäure, sind noch vollständig offen. Unter diesen Umständen durfte es wohl als nützlich erscheinen, hier auch einmal mit anderen Methoden einzugreifen und die Hülfsmittel, welche die zu solchen Zwecken jetzt hinreichend entwickelte Spectrochemie darbietet, an den vorliegenden Aufgaben zu versuchen.

Der Gegenstand dieser Abhandlung ist die Untersuchung der homogenen flüssigen und gasförmigen Stickstoffsauerstoffverbindungen, eine folgende wird sich mit Lösungen beschäftigen. Durch diese Arbeiten konnte eine Reihe wichtiger Fragen zu einer den gegenwärtigen Anforderungen der Wissenschaft genügenden Beantwortung gebracht werden. Andere der schwebenden Probleme, wie das der Diazoverbindungen, konnten in Angriff genommen werden, und es ist zu erwarten, dass eine Fortsetzung der Versuche in der eingeschlagenen Richtung zu einem bestimmten Abschlusse führen wird. Ferner hat sich aber das bedeutungsvolle Resultat ergeben, dass gerade bei den einfachsten Stickstoffverbindungen die herrschende, auf den Valenzbegriff aufgebaute Structurlehre unfähig ist, das physikalische und chemische Verhalten zu veranschaulichen, d. h. in einer Constitutionsformel zum Ausdruck zu bringen.

---

[1]) Frühere Abhandlungen in diesen Berichten: **26**, 806, 2508 (1893); **28**, 2388, 2393, 2399 (1895); **30**, 158, 162, 816 (1897).

*I. Salpetrige Säure und Salpetersäure, Nitrite, Nitrate und Nitrokohlenwasserstoffe.*

Vergleicht man die (in der ausführlichen Abhandlung festgestellte) Molekular-Refraction und -Dispersion der Nitroparaffine mit den entsprechenden Constanten der isomeren Alkylnitrite, so ergiebt sich die bedeutsame Thatsache, dass diese Isomeren in allen Fällen heterospectrisch sind, und zwar erweisen sich die Constanten des Nitrits ausnahmslos als die höheren.

Die *Atomfolge* der Nitrokohlenwasserstoffe und der Alkylnitrite kann aus deren chemischen Umsetzungen als gesichert betrachtet werden, und zwar:

| $R-NO_2$ | $R-ONO$ |
|---|---|
| Nitrokohlenwasserstoffe | Alkylnitrite. |

Es mag hier aber noch besonders betont werden, dass die Synthese keinerlei Aufschluss über die Natur dieser beiden Arten von Verbindungen liefert. Denn beide entstehen gleichzeitig aus denselben Reagentien (Silbernitrit und Jodalkyl) und die Nitrokohlenwasserstoffe ausserdem vermittels der Salpetersäure, von welcher man bisher allgemein annimmt, dass sie von der salpetrigen Säure verschieden constituirt ist.

Nimmt man nun für die Alkylnitrite die unter allen Formeln einfachste und wahrscheinlichste

$$R-O-N=O$$

als gegeben an, so bleiben für die Nitrokohlenwasserstoffe vorzugsweise zwei Structurformeln in Betracht zu ziehen, nämlich:

$$\text{I. } R-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}> \quad \text{und} \quad \text{II. } R-N\begin{matrix}\diagup O\\\diagdown O\end{matrix}\,^{1}).$$

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden konnte bisher nicht getroffen werden, während das optische Verhalten gerade hier, wo alle anderen Methoden versagt haben, eine unzweideutige Antwort giebt. — Da nämlich die gesammten Constanten der Alkylnitrite *grösser* sind, als die entsprechenden der isomeren Nitroalkyle, so folgt

[1]) Auf die Formeln $R'CH\begin{matrix}-N-OH\\\diagdown\ \diagup\\O\end{matrix}$ oder $R'CH=N\begin{matrix}OH\\\diagdown O\end{matrix}$, von denen übrigens die letztere durch das optische Verhalten gänzlich ausgeschlossen wäre, braucht hier nicht eingegangen zu werden. Denn derartige Gruppirungen können nur in Betracht kommen für die Salze oder für die labile Form der in zwei Modificationen bekannten Alphylnitromethane (Hantzsch, diese Berichte **29**, 700 und 2251 [1896]). Im Vorliegenden handelt es sich aber allein um die freien und nur in einer Form existirenden, stabilen Nitroparaffine und Nitroalphyle, für welche eine der obigen, dem labilen Zustande entsprechenden Formeln anzunehmen kein Anlass, beim Trichlornitromethan und den Nitroalphylen sogar keine Möglichkeit vorhanden ist.

hieraus unmittelbar, dass die letzteren Körper nur die unter I angegebene Structur besitzen können, welche nach allen Principien der Spectrochemie die kleinere Molekular-Refraction und -Dispersion verlangt. Das Schema II ist ausgeschlossen, weil es in Hinblick auf die zwei doppelt gebundenen Sauerstoffatome und das fünfwerthige Stickstoffatom grössere optische Werthe als die Nitrite fordern würde.

Auch den Nitroalphylen kann nicht das Structurschema $Alph-N\leqslant^{O}_{O}$ zugeschrieben werden, obwohl sie höhere optische Aequivalente für $NO_2$ als die Nitroalkyle zeigen. Denn in solchem Falle müssten die Refractionswerthe der $NO_2$-Gruppe sehr viel höher sein, als diejenigen des Complexes $-O-N=O$ in den Alkylnitriten, und zwar aus drei in gleichem Sinne wirkenden Umständen, nämlich 1) wegen der Gegenwart zweier doppelt gebundener Sauerstoffatome, 2) des pentavalenten Stickstoffs, 3) der unmittelbaren Verkettung des Stickstoffs mit einem ungesättigten Kohlenstoffatom (Alphyl). Thatsächlich erreichen aber die Refractionsäquivalente des Nitrocomplexes der Nitroalphyle noch nicht einmal die optischen Werthe der Nitritgruppe. Es liegt demnach gar kein Anlass vor, an der Structurgleichheit der Nitroparaffine und Nitroalphyle zu zweifeln. Die ungleichen Werthe dieser Beiden rühren unzweifelhaft nur her von dem bekannten erhöhenden Einflusse directer Nachbarschaft des Stickstoffs und der Alphyle.

Was nun die Constitution der salpetrigsauren Salze anbelangt, so hat man immer eine gewisse Unsicherheit in dem Umstande gefunden, dass dieselben neben Alkylnitriten auch Nitroalkyle bilden. Aus Kaliumnitrit und Chloressigsäure entsteht sogar ausschliesslich Nitromethan (Kolbe), ebenso aus Jodmethyl und Silbernitrit. Das letztere Salz liefert mit Jodäthyl zu gleichen Theilen Nitroäthan und Aethylnitrit, während bei Anwendung der höheren Alkyljodide die Menge der Nitroverbindungen immer mehr zurücktritt und der Salpetrigsäureester überwiegt.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen ist angenommen worden, dass sich das Silbernitrit als ein Gemenge von $AgO-NO$ und $Ag-NO_2$ verhält, oder dass die Gruppe $-O-NO$ sich in statu nascendi partiell zu $-NO_2$ umlagert, und es sind auch noch andere, ebenso wenig begründete Vermuthungen aufgestellt worden. Keine dieser Annahmen ist indessen im Stande, das Hauptsächlichste und Merkwürdigste dieser Vorgänge, nämlich ihren quantitativen Verlauf: die ausschliessliche Bildung des Nitromethans und das successive Zurücktreten der Nitroverbindungen bei Anwendung höherer Alkyljodide, verständlich zu machen.

Eine einfache Erklärung bietet sich nun auf Grund der folgenden Ueberlegungen und der auf der Hand liegenden Thatsache, dass bei

diesen Vorgängen gar nicht die Constitution des Metallnitrits maassgebend ist, sondern die specifische Natur des Alkyls.

Die Reactions-Fähigkeit(-Geschwindigkeit) der Alkyle gegenüber dem Stickstoff ist, wie längst bekannt, am stärksten ausgeprägt bei dem Anfangsglied und wird beim Aufsteigen in der homologen Reihe immer schwächer. Jodmethyl wirkt auf Ammoniak und auf manche Amine explosionsartig, sehr viel schwächer Jodäthyl und so fort. Quantitativ sind diese Bildungsgeschwindigkeiten von Menschutkin[1]) in einer mustergültigen Weise untersucht worden. Andererseits ist die Beständigkeit der einmal gebildeten Stickstoffalkylverkettungen sehr gross, sie übertrifft bei den Anfangsgliedern ganz entschieden die Festigkeit der Sauerstoffalkylbindung und scheint auch von dem Gewichte des Alkyls nicht auffallend abhängig zu sein. Messende Versuche hierüber existiren zwar bisher noch nicht, doch hat man keinen Grund, die Stickstoffalkylverkettung im Methylamin für eine erheblich unbeständigere zu halten, als die im Aethylamin und den höheren Homologen, oder die im Trimethylamin für merklich lockerer, als die im Triäthylamin u. s. w. Dagegen ist nach der bekannten, unter van 't Hoff's Auspicien ausgeführten Arbeit von Reicher[2]) über die Geschwindigkeit der Verseifung, die Haftfestigkeit zwischen Sauerstoff und einem Alkyl bei weitem am geringsten bei dem Methyl, und sie steigt vom Aethyl ab langsam mit wachsendem Alkylgewicht. Wie unter den Estern der organischen Säuren die Methylester weitaus die unbeständigsten sind und die Beständigkeit mit der Grösse des Alkyls zunimmt, so gilt dies auch in Betreff der Nitrate und Nitrite der Alkyle, unter welchen bekanntlich diejenigen des Methyls äusserst leicht zersetzliche Körper sind.

Auf Grund dieser Erwägungen, und mit Zuhülfenahme des Michael'schen Princips, nach welchem in gewissen Fällen chemische Umsetzungen nicht durch einfache Substitution, sondern durch Addition und darauffolgende Abspaltung stattfinden, ergiebt sich nun sehr einfach, dass bei Anwendung von Jodmethyl nur Nitroverbindung aus Silbernitrit gebildet wird:

$$AgO-N=O + JCH_3 = AgO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-O-J$$

$$= AgJ + H_3C-N<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>.$$

Je mehr aber bei wachsendem Molekulargewicht des Jodids die Concurrenz des Alkyls um den Stickstoff zurücktritt und die Verbindung des Alkyls mit dem Sauerstoff an Beständigkeit zunimmt, um

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 193 (1895).

[2]) Ann. d. Chem. **228**, 281 (1885).

so mehr wird von dem Nitrit entstehen müssen, z. B. bei Anwendung von Amyljodid vorwiegend Amylnitrit:

$$AgO-N=O+JC_5H_{11} = AgO-\underset{\underset{J}{|}}{N}-O-C_5H_{11}$$
$$= AgJ + O=N-OC_5H_{11}.$$

So ergiebt sich denn ganz ungezwungen die Structur der Metallnitrite und Alkylnitrite als identisch, und die Constitution der Nitroalkyle wird auch durch die Synthese veranschaulicht.

Wenn wir im Vorstehenden zu dem Resultate gelangten, dass den salpetrigsauren Salzen und Estern die gleiche, durch die Formel $X-O-N=O$ ausgedrückte Structur zugeschrieben werden darf, so folgt daraus noch keineswegs, dass auch der freien und aus ihren wässrigen Lösungen nicht isolirbaren salpetrigen Säure die Constitution $HO-N=O$ zukommt. Die ausserordentliche Unbeständigkeit dieser hypothetischen Säure erscheint sogar mit einer solchen Structur schwer vereinbar, um so mehr, als die Monohydroxylsäuren, welche wirklich isolirt worden sind, keine Tendenz zur freiwilligen Wasserabspaltung zeigen. Noch auffallender wäre diese Neigung insofern, als auch das sogenannte Anhydrid, $N_2O_3$, unbeständig ist, und die Lösungen, in welchen man die Säure von obiger Constitution annimmt, bekanntlich in Stickoxyd und Stickstoffdioxyd zerfallen:

$$2H-O-N=O = H_2O + -NO + -NO_2,$$

sodass also zwei Molekeln einer einbasischen Säure mit ausgeglichenen Valenzen spontan zwei Spaltungsproducte mit freien Valenzen liefern würden. Die salpetrige Säure ist ferner eine sehr schwache Säure, ihre Lösungen sind keine oder nur äusserst schlechte Leiter, was auch nicht grade zu Gunsten der Existenz eines Ions, $-O-N=O$, und einer Säure, $H-O-N=O$, spricht. Eine Structurformel für die freie salpetrige Säure lässt sich aber um so weniger aufstellen, als nicht einmal die empirische Zusammensetzung nachgewiesen ist, welche ebenso gut wie $HNO_2$ auch $HNO_2 + H_2O = N(OH)_3$ sein könnte, entsprechend dem Ammoniumhydrat und Orthokohlensäurehydrat, $C(OH)_4$, bei welchen die sehr geringe Leitfähigkeit durch die hydrolytische Spaltung ein und derselben Molekel erklärt wird. Mit der Hydratformel $N(OH)_3$ würden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der sogenannten salpetrigen Säure mindestens ebenso gut vereinbar sein wie mit der gleich hypothetischen Zusammensetzung $HNO_2$.

Wir kommen nun zu dem Problem der Salpetersäure. Um die bisher noch unbekannte Structur derselben festzustellen, bietet sich ein Weg in der Vergleichung der spektrischen Constanten der Gruppe $NO_2$ in der Salpetersäure und ihren Estern mit den Werthen dieses Atomcomplexes in den Verbindungen der anderen Klassen:

| | $r_\sigma$ | $r_{Na}$ | $r_\gamma - r_\sigma$ |
|---|---|---|---|
| $NO_2$ in der Salpetersäure . . . . . | 7.36 | 7.35 | 0.29 |
| $NO_2$ in Alkylnitraten . . . . . | 7.55 | 7.59 | 0.31 |
| $NO_2$ in Alkylnitriten . . . . . | 7.37 | 7.44 | 0.33 |
| $NO_2$ in Nitroalkylen . . . . . | 6.65 | 6.72 | 0.25 |

Die Constanten des in der Salpetersäure mit dem Wasserrest HO — und in den Alkylnitraten mit dem Alkoholrest RO — verbundenen Complexes $NO_2$ stimmen, wie man sieht, durchgehends nahe überein. Vergleicht man dagegen diese Werthe mit den entsprechenden der Nitroalkyle, so ergiebt sich eine auffallende Verschiedenheit. Da nun für die Nitrokohlenwasserstoffe die Structur der Gruppe $NO_2$ zu $-N<^{O}_{O}>$ festgestellt wurde, so folgt aus dem Obigen als nächst liegend der Schluss, dass in der Salpetersäure und deren Estern eine so constituirte Gruppe nicht vorhanden ist. Der Einwand, dass die Werthverschiedenheit der Nitrogruppe in der Salpetersäure und den Alkylnitraten einerseits und in den Nitroparaffinen andererseits auch wohl bei identischer Structur des Complexes $NO_2$:

$$H-O-N<^{O}_{O}> \qquad R-O-N<^{O}_{O}> \qquad C-N<^{O}_{O}>$$

bestehen und daher rühren möchte, dass in einem Falle die Nitrogruppe mit Sauerstoff, im anderen mit Kohlenstoff verbunden ist, konnte durch eine besonders zu diesem Zwecke unternommene, hier nicht wieder zu gebende Untersuchung widerlegt werden.

Bei dieser Gelegenheit wurde zugleich festgestellt, dass der Uebergang der einfachen Stickstoffsauerstoffbindung N — O —, wie sie in dem Hydroxylamin vorkommt, in die sogenannte doppelte N = O, ein bedeutendes Anwachsen der optischen Constanten zur Folge hat. Bei den Nitriten ist dasselbe von der nämlichen Grössenordnung wie bei der Ueberführung des Complexes C — O in C = O. Ungefähr derselbe Refractionszuwachs wurde nachgewiesen bei dem Uebergang von dreiwerthigem Amin- in fünfwerthigen Ammonium-Stickstoff, während in Bezug auf die Dispersion der Betrag der wahrscheinlich auch stattfindenden Erhöhung Mangels einschlägiger Beobachtungen bisher noch nicht ermittelt werden konnte.

Es kam alsdann die andere für die Salpetersäure und die Nitrate in Betracht gezogene Constitutionsformel

$$HO-N\leqslant^{O}_{O} \quad \text{resp.} \quad RO-N\leqslant^{O}_{O}$$

zur Prüfung. Die hier angenommene Gruppe $-N\leqslant^{O}_{O}$ müsste optisch viel höher bewerthet sein, als der Complex $-N<^{O}_{O}>$ der Nitroalkyle, und zwar sowohl wegen der doppelten Bindung beider Sauer-

stoffatome, als auch wegen der hierdurch wirksam werdenden Fünfwerthigkeit des Stickstoffs. In der That sind nun ja auch die Constanten der Gruppe $NO_2$ in der Salpetersäure und in den Nitraten erheblich grösser, als diejenigen des Complexes $NO_2$ in den Nitroparaffinen. Ungeachtet dessen wird es aber bei näherer Prüfung doch zweifellos, dass der Complex $N\leqslant^{O}_{O}$ weder in der Salpetersäure, noch in den Nitraten vorhanden sein kann. Dies ergiebt sich nämlich aus dem Vergleich der Constanten von $NO_2$ dieser Körper mit den entsprechenden Werthen bei den Nitriten. Die obige Zusammenstellung der Zahlen macht es ersichtlich, dass der Gruppe $NO_2$ der Alkylnitrite sehr annähernd dieselben optischen Aequivalente zukommen, wie dem in den Alkylnitraten mit den Alkoholresten $RO-$ und in der Salpetersäure mit dem Wasserrest $HO-$ verbundenen Complex $NO_2$. Es ist aber nach allen Erfahrungen der Spectrochemie undenkbar, anzunehmen, dass der Atomgruppe $-O-N=O$ der Nitrite die nämlichen optischen Werthe zukommen könnten wie dem Complex $-N\leqslant^{O}_{O}$.

Somit sind beide bisher für die Salpetersäure und die Nitrate in Betracht gezogenen Structurformeln

$$X-O-N<^{O}_{O}> \quad \text{und} \quad X-O-N\leqslant^{O}_{O},$$

von denen so wenig die eine wie die andere jemals durch Thatsachen gestützt werden konnte, unhaltbar.

Wenn wir uns nun die Frage vorlegen, welcher Umstand die ebenso merkwürdige als unerwartete Thatsache erklären kann, dass der Rest $-ONO$ der Nitrite und das Radical $-NO_2$ der Nitrate und der Salpetersäure durchgehends fast ganz gleiche spectrische Aequivalente aufweisen, so bleibt, soweit ich übersehe, nur eine Structurformel übrig, welche dieses Verhalten der Salpetersäure und ihrer Ester zu deuten vermöchte. Man muss nämlich annehmen, dass diesen Verbindungen die Constitution

$$X-O-O-N=O$$

zukommt. Eine solche Structur würde es unmittelbar verständlich machen, dass der mit dem Rest $X-O-$ verbundene Complex $-O-N=O$ der Salpetersäure und ihrer Ester dem identischen Complex der Nitrite optisch äquivalent ist.

Dass die Alkylnitrite sich von den Alkylnitraten nur durch die Differenz eines einfach verketteten Sauerstoffatoms unterscheiden, wie es durch die Formelirung,

$$X-O-O-N=O \text{ und } X-O-N=O,$$

ausgedrückt wird, bestätigt sich durch Subtraction der spectrischen Molekularconstanten der Nitrite von denjenigen der entsprechenden

Nitrate, welche Operation Zahlen ergiebt, die mit den spectrischen Aequivalenten des einfach gebundenen Sauerstoffatoms nahe übereinstimmen.

So bleibt nur noch die sehr wichtige Frage zu beantworten, ob die hier aus dem physikalischen Verhalten der Stickstoffverbindungen abgeleitete Structurformel der Salpetersäure mit den chemischen Eigenschaften derselben vereinbar ist.

Als nächst liegend schien sich der Einwand zu ergeben, dass die angenommene Structur der Salpetersäure eine Analogie mit der des Wasserstoffhyperoxyds darbiete, während die Eigenschaften dieses Körpers von denjenigen der Salpetersäure abweichen. Dieser mir von befreundeten Fachgenossen gemachte Einwand hat mir seiner Zeit (1895—97) die Veranlassung gegeben, eine Experimentaluntersuchung des Wasserstoffhyperoxyds und des ihm angeblich analog constituirten Hydrazins: HO—OH, $H_2N—NH_2$, vorzunehmen. Dabei hat sich denn bekanntlich herausgestellt, dass die physikalischen Eigenschaften des Hyperoxyds ganz besonderer Art und mit der landläufigen, aber völlig hypothetischen Bihydroxylformel absolut unvereinbar sind[1]). Da die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds und die der Salpetersäure verschieden ist, was durch die Formelbilder, HO≡OH[2]) und HO—ONO, veranschaulicht werden kann, so ist es kein Wunder, dass auch das chemische, wie das physikalische Verhalten der beiden Körper abweicht. — Aber selbst wenn den beiden Verbindungen eine analoge Structur, HO—OH und HO—ONO, zukäme, wäre man nicht berechtigt, die Analogie auch auf die chemischen Umsetzungen dieser und der nächst niederen Sauerstoffverbindungen, HO—H und HO—NO, auszudehnen. Folgerungen, wie sie mir in der That entgegen gehalten worden sind, als zum Beispiel: Wasserstoffhyperoxyd ist oxydirbar, Wasser nicht, also sollte bei analoger Constitution auch Salpetersäure oxydirbar sein, Salpetrigesäure dagegen nicht — sind ganz unstatthaft. Zu welchen Verirrungen solche Analogieschlüsse führen können, lässt sich nicht besser illustriren, als indem man den eben erwähnten noch einen Schritt weiter verfolgt: Wasserstoffhyperoxyd ist gleich constituirt wie Baryumhyperoxyd, Wasser wie Baryumoxyd — woraus aber bekanntlich nicht folgt,

[1]) Diese Berichte **28**, 2847; **30**, 162.

[2]) Die von anderer Seite in Betracht gezogene Structurformel, $H_2O=O$, für Wasserstoffhyperoxyd ist aus mehrfachen Gründen unannehmbar, unter anderen auch schon deshalb, weil alsdann dem molekularen Sauerstoff O=O *kleinere optische* Werthe zukommen würden, als dem Sauerstoff des Hyperoxyds, während thatsächlich das gerade Gegentheil zutrifft und die spectrischen Sauerstoffäquivalente vom Wasser, H—O—H, über Wasserstoffhyperoxyd, HO≡OH, zu molekularem Sauerstoff, O≡≡O, continuirlich anwachsen.

dass Baryumhyperoxyd oxydirbar sein muss, Baryumoxyd nicht. Man darf eben *niemals* vergessen, wie es oftmals geschieht, dass die chemischen Eigenschaften der Körper (und zwar in noch höherem Grade als die physikalischen und insbesondere die optischen) nicht allein von ihrer Structur, sondern auch ganz wesentlich und sogar vorzugsweise von der Qualität ihres Baumaterials abhängen.

Noch einen anderen, sehr charakteristischen und scheinbar schwer wiegenden Einwand, der mir von Fachgenossen, mit denen ich mich in diesen Untersuchungen berieth, gemacht wurde, darf ich nicht übergehen. Es wurde mir nämlich vorgehalten, dass man in der Salpetersäure und in den Nitrokohlenwasserstoffen eine gleichartig constituirte Nitrogruppe annehme, während meine Untersuchungen das Gegentheil ergeben.

Aber auf welche Thatsachen stützt sich denn die Annahme einer gleichen Structur des Nitrocomplexes in der Salpetersäure und in den Nitrokohlenwasserstoffen? Meines Wissens auf keine andere, als auf die Synthese der Nitrokohlenwasserstoffe mittelst der Salpetersäure. Dieser Bildungsvorgang ist nun aber, genau besehen, in der vorliegenden Frage von gar keiner entscheidenden Bedeutung. Denn dass die Entstehung der Nitrokohlenwasserstoffe mittelst Salpetersäure die Identität des Nitrocomplexes in beiden Fällen mit nichten zu beweisen vermag, geht doch schlagend daraus hervor, dass auch die Nitrite befähigt sind, Nitrokohlenwasserstoffe zu bilden, obwohl den letzteren sicherlich nicht der Nitritcomplex, $-O-N=O$, zugeschrieben werden kann.

Es lässt sich nun zeigen, dass die hier abgeleiteten Structurformeln, $HO-O-N=O$, für die Salpetersäure und $R-N<^{O}_{O}>$ für die Nitrokohlenwasserstoffe nicht die geringsten Schwierigkeiten bieten, um die Entstehung der letzteren Körper aus Kohlenwasserstoffen und Salpetersäure zu deuten, und dass man keineswegs genöthigt ist, wie es auf den ersten Blick den Anschein haben möchte, zu irgend welchen Atomwanderungen seine Zuflucht zu nehmen.

Die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe werden bekanntlich schon in der Kälte und mittelst concentrirter Salpetersäure gebildet, die aliphatischen dagegen entstehen aus den Paraffinen nur in der Hitze und mit ganz verdünnter Säure. Die Erklärung dieses Unterschieds ergiebt sich ganz einfach auf Grund des Michael'schen Theorems der Addition und Abspaltung, von welchem wir bereits bei der Formulirung der Synthese der Nitroparaffine mittelst Silbernitrit Gebrauch machten.

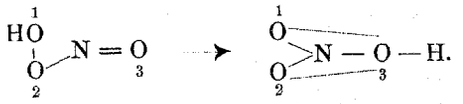
Man darf nämlich annehmen, dass das Benzol und seine Analogen, als ungesättigte und daher recht reactionsfähige Körper, sich an die ebenfalls ungesättigte Gruppe, $N=O$, der Salpetersäure anlagern.

Unter nachfolgendem Wasseraustritt wird dann die Nitroverbindung gebildet, und es ist ohne Weiteres verständlich, dass diese Reaction sich in der aromatischen Reihe, mit concentrirter Säure, schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Man kann den Vorgang in verschiedener Weise formuliren, z. B.:

$$HO-O-N=O + C_6H_6 = HO-O-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N}-OH$$

$$= H_2O + \overbrace{O-N-O}.$$
$$\quad\quad\quad

Zum Schlusse drängt sich noch die Frage auf, ob denn die Constitution der freien, isolirten Salpetersäure überhaupt durch ein festes Structurbild vollkommen ausdrückbar ist. Denn die Eigenschaften der Salpetersäure sind in mehrfacher Hinsicht höchst eigenartig. Nicht allein ist sie ein sehr labiler, schon unter dem Einfluss des Lichtes sich zersetzender Körper, sondern geradezu ein Unicum in elektrischer Beziehung. Es ist die einzige bekannte Verbindung, welche nicht nur in Lösungen, sondern auch im homogenen Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur ein ausgezeichneter Elektrolyt ist, und auch gelöste Salze in ausgiebigster Weise, wie das Wasser, ionisirt[1]). Diese ganz singulären Eigenschaften legen den Gedanken nahe, dass ein sehr lockerer Zusammenhang nicht allein zwischen den Ionen, sondern auch zwischen den einzelnen Atomen besteht, sodass der Wasserstoff alternirend mit jedem der Sauerstoffatome in zeitweilige Beziehung tritt, indem dasselbe vorübergehend vierwerthig wird, welche Evolution sich durch Phasen folgender Form veranschaulichen lässt:



Durch eine solche Vorstellung würde man das elektrolytische Verhalten der Salpetersäure mit den ebenfalls singulären ionisirenden und associirenden Eigenschaften des Wassers in Zusammenhang bringen, welche Eigenschaften ich in ähnlicher Weise durch die Bethätigung potentieller Valenzen des Sauerstoffs, zu deuten versucht habe[2]). Für das optische und chemische Verhalten der Salpetersäure reicht die einfache Structurformel HO — O — N = O aus.

### *II. Hydrazine und Diazoverbindungen.*

Vergleicht man die spectrischen Aequivalente des Complexes N = N im Diazoessigester oder im Diazobenzolimid mit denjenigen des Hydrazinstickstoffs, so ergeben sich bei den Diazoverbindungen enorm viel höhere Werthe. Das Increment, für welches das Zeichen $\Delta^N$ eingeführt wurde, ist noch weit grösser, als das der Aethylenbindung =. Wie ersichtlich, ist diese Thatsache für constitutive Feststellungen von grosser Bedeutung. Der bekannte Satz, dass die sogenannte mehrfache Bindung zwischen zwei Atomen, und insbesondere zwischen gleichnamigen, das spectrische Vermögen erhöht, hat also wieder eine Erweiterung und werthvolle Bestätigung gefunden.

---

[1]) E. Bouty, Compt. rend. **106**, 595 (1888).

[2]) Diese Berichte 28, 2866; Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 514 (1895).

*III. Azoxyalphyle.*

Die optische Untersuchung des Azoxybenzols hat für das Stickstoffatompaar desselben ganz ausserordentlich hohe Werthe ergeben, welche sogar die für den Complex $-N=N-$ ermittelten beträchtlich überschreiten. Dieser Befund ist unvereinbar mit der bisher üblichen, aber niemals erwiesenen Formel

$$C_6H_5 . N\!-\!\!-\!N . C_6H_5 \quad (\text{O})$$

und spricht für eine diazoniumartige Structur,

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . C_6H_5 \quad \text{oder} \quad C_6H_5 . N\!\equiv\!N . C_6H_5 \quad (\text{O}),$$

welche höhere spectrische Aequivalente, als die Diazoform $RN=NR$ erfordert. Unter den beiden Diazoniumtypen lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Der erstere ist übrigens schon von Bamberger[1]) in Betracht gezogen worden.

*IV. Nitrosalkylamine und Nitrosacylamine.*

Nachdem für die Nitrosodialkylamine $R_2N-N=O$ die spectrischen Werthe der Gruppe $N-N=O$ festgestellt worden waren, zeigte es sich, dass das den Nitrosacylaminen zugehörige Nitrosourethan eine gleich constituirte Gruppe sicher nicht enthält. Dem Complex $N_2O$ kommen in diesem Falle viel höhere, einer diazoartigen Structur entsprechende Werthe zu.

Bei den zu den Diazokörpern ebenfalls in naher Peziehung stehenden Nitraminen (siehe den folgenden Abschnitt) hat sich ergeben, dass der Sauerstoff in sogenannter Brückenbindung enthalten ist. Derartiges ist denn auch bei den Nitrosacylaminen, welche also sowohl den Nitraminen, wie den Diazokörpern verwandt sind, wahrscheinlich. Die Bildung des Nitrosourethans lässt sich demnach am einfachsten in folgender Weise auffassen:

$$C_2H_5O . CO\!>\!N\!H + HO\!NO = C_2H_5O . CO\!>\!N\!-\!\!-\!N \quad (\text{O}) + H_2O.$$

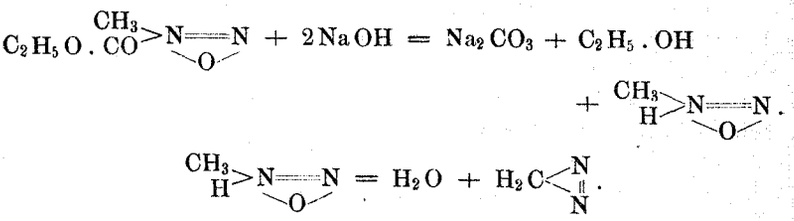
Diese Formulirung hat vor den früher von mir in Betracht gezogenen[2]) den Vorzug, dass sie die Entstehung eines diazoartigen Körpers durch Nitrosirung ohne eine Umlagerung veranschaulicht.

---

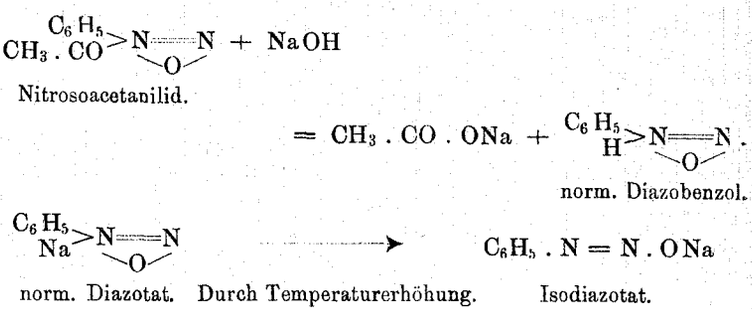
[1]) Diese Berichte 29, 2413 (1896).

[2]) loc. cit. 30, 818 (1897).

Sie würde auch v. Pechmann's bekannte Synthese des Diazomethans in einfachster Weise zu interpretiren gestatten:



Dass auch die aromatischen Nitrosacylamine ein diazoartiges Verhalten zeigen, ist durch die Untersuchungen v. Pechmann's[1]) und Bamberger's[2]) bekannt. Man wird z. B. die Bildung des Nitrosoacetanilids und dessen Verseifung zu normalem Diazobenzol in der nämlichen Weise wie oben formuliren können, woraus sich zugleich eine mir wahrscheinliche Auffassung der Structur der Diazotate und Isodiazotate ergiebt:



Nitrosoacetanilid.

norm. Diazobenzol.



norm. Diazotat. Durch Temperaturerhöhung. Isodiazotat.

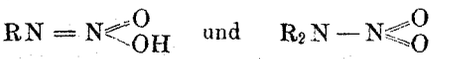
### *V. Nitramine und Nitramide.*

Die bisherigen Untersuchungen hatten zu keinem entscheidenden Ergebnisse in Bezug auf die Structur der Nitramine und Nitramide geführt. Es ist unbekannt, wie der Complex $N_2O_2$ dieser Körper constituirt ist, und namentlich auch, ob den primären Verbindungen, $RHN_2O_2$, und den secundären, $R_2N_2O_2$, die nämliche oder eine verschiedene Structur zukommt.

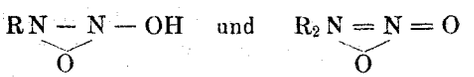
Die spectrochemische Untersuchung hat nun zunächst ergeben, dass zahlreich zur Prüfung vorgelegene primäre und secundäre Nitramine resp. Nitramide ausnahmslos ein sehr annähernd gleiches Verhalten zeigen, und dass der Complex $N_2O_2$ in allen Fällen entweder identisch ist, oder dass er, wenn eine Verschiedenheit überhaupt be-

[1]) Diese Berichte **25**, 3505 (1892); **27**, 651, 703 (1894).
[2]) loc. cit. **27**, 916, 3420; **28**, 530 (1895); **30**, 366 (1897).

steht, nur stellungsisomer oder aber stereomer, niemals aber sättigungsisomer sein könnte. Es wäre dies die erste gesicherte Etappe auf dem Wege der Erforschung dieses räthselreichen Gebietes. Die Annahme von Verschiedenheiten innerhalb der genannten Klassen von Körpern, etwa im Sinne der Formeln



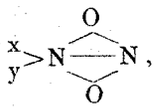
oder



Primäre Nitramine Secundäre Nitramine

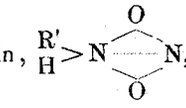
oder im Sinne anderer, auf Sättigungsisomerie beruhender Schemata, wäre also mit den Thatsachen unvereinbar.

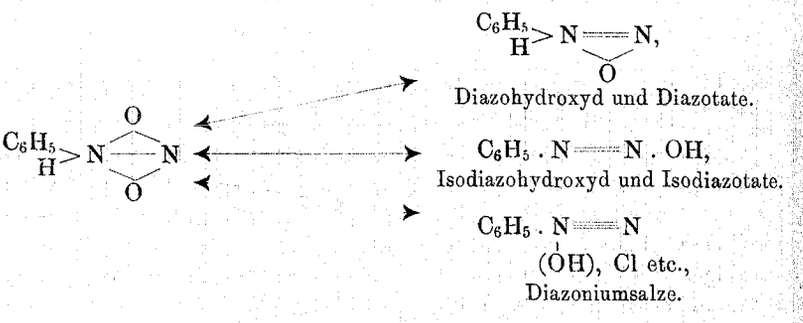
Nach einer in der ausführlichen Abhandlung nachzulesenden Ableitung hat sich dann weiter ergeben, dass alle solche Structurformeln für den Complex $N_2O_2$, sei es aus physikalischen, sei es aus chemischen Gründen, ausgeschlossen sind, welche enthalten: 1. fünfwerthigen Stickstoff mit doppelt an denselben gebundenem Sauerstoff, 2. ausschliesslich dreiwerthigen Stickstoff mit einfach gebundenen Sauerstoffatomen, 3. ebenfalls dreiwerthigen Stickstoff, aber mit theils einfacher, theils doppelter Bindung der Sauerstoffatome, endlich 4. alle diazoartigen Formulirungen mit sogenannten mehrfach an einander geketteten Stickstoffatomen. Es bleibt sonach nur noch eine Möglichkeit der Valenzvertheilung innerhalb des Complexes $N_2O_2$ übrig, wenn man von freien Affinitäten und von tetravalentem Sauerstoff absieht, nämlich eine Vereinigung von fünfwerthigem und dreiwerthigem Stickstoff und ausschliesslich einfach gebundenem Sauerstoff, deren wahrscheinlichste Combination folgende Gruppirung ergiebt:



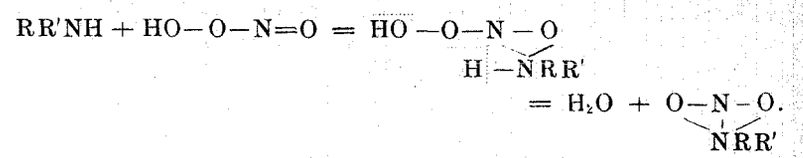
in welcher x und y Wasserstoff oder Radicale darstellen.

Diese Formel ist die einzige, welche sich mit dem optischen Verhalten der primären und secundären Nitramine und Nitramide vereinbaren lässt. Sie drückt aber auch die chemischen Umsetzungen sämmtlicher Verbindungen dieser Arten in vollkommen befriedigender Weise aus. Sie erklärt auf das Einfachste die Bildung von asymmetrischen Hydrazinen, $xyN-NH_2$, und von Aminen, $xyNH$; sie macht es ohne Weiteres verständlich, dass durch Einwirkung von Alkalien

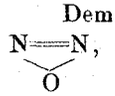
salpetrige Säure oder Salpetersäure abgespalten werden kann; sie ergiebt, dass durch Alkylirung eines primären Nitramins, , mittels R' das nämliche secundäre Nitramin entstehen kann, wie aus einem primären Nitramin,  , mittels des Alkyls R. Die nahe Beziehung der Nitramine zu den Diazoverbindungen kommt durch obige Structur ebenfalls zum Ausdruck:




Auch die Synthese der Nitramine ist auf Grund der hier aufgestellten Constitution derselben und der in Abschnitt I entwickelten Structurformel der Salpetersäure, ein sehr einfach darstellbarer Vorgang, obwohl in diesen Nitrirungsproducten wieder eine anders constituirte Gruppe $NO_2$ anzunehmen ist als in den Nitrokohlenwasserstoffen und auch wieder eine anders beschaffene als in der Salpetersäure. Der Bildungsprocess lässt sich nämlich auch hier ohne Atomwanderungen, und zwar in der folgenden einfachen Weise veranschaulichen:



*VI. Stickoxydul, molekularer Stickstoff und Sauerstoff.*

Dem Stickoxydul wird bisher eine diazoartige Constitution,  , zugeschrieben. Es existirt aber kein experimenteller Nachweis für solche Auffassung; der Körper besitzt nicht die chemischen Eigenschaften der Diazoverbindungen und die obige Formel ist nichts weiter, als ein Product structurdogmatischer Schematisirung.

Ebenso wenig wie die chemischen, liessen sich bei tieferem Eindringen in die Spectrochemie des Stickstoffs die optischen Eigenschaften mit der üblichen Formulirung des Stickoxyduls vereinbaren. Zwar zeigen die in ihm enthaltenen Stickstoffatome ein etwas höheres Refractionsvermögen, als sonst einfach verkettete, z. B. im Hydrazin. Allein der Zuwachs reicht nicht im Entferntesten heran an die Incremente, welche Körper von diazoartigem Verhalten aufweisen. — Auch erhöht die mehrfache Bindung zwischen Stickstoffatomen, wie sich durch einen Vergleich der Diazokörper mit dem Stickoxyd, den Nitriten, Nitraten und namentlich mit den Dialkylnitrosaminen, $R_2N{-}N{=}O$, ergiebt, das Brechungsvermögen weit stärker, als die mehrfache Verkettung zwischen Stickstoff und Sauerstoff. Die Structurformel $N{=}N\diagup O$ würde daher eine Molekularrefraction erwarten lassen, welche bedeutend grösser sein sollte, als das optische Aequivalent der Gruppe $N_2O$ in den Dialkylnitrosaminen. Thatsächlich findet aber das Gegentheil statt, die Molekularrefraction des Stickoxyduls ist beträchtlich kleiner.

Alle zahlenmässigen Beziehungen sprechen daher zu Ungunsten des gebräuchlichen Constitutionsschemas für das Stickoxydul. Noch viel weniger kann die rein schematisch ebenso berechtigte Structur $N{=}N{-}O$ in Frage kommen, weil sie eine noch grössere Molekularrefraction als ein Gebilde $N{=}N\diagup O$ erfordern würde, und es ist überhaupt keine Formel aufzufinden, welche den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Körpers genügen würde und das Verhalten desselben durch eine Darstellung des Atomzusammenhanges auszudrücken vermöchte. Die Structurlehre versagt also hier, was besonders in's Gewicht fällt, gerade in einem der einfachsten Fälle.

Ein anderes, noch auffallenderes Beispiel dieser Art bildet der molekulare Stickstoff. Sein Refractionsvermögen erreicht nicht einmal ganz dasjenige des Hydrazinstickstoffs.

Wir wissen nun aber, dass in allen Fällen die sogen. mehrfach verketteten Atome ein viel grösseres Refractionsvermögen aufweisen, als die einfach gebundenen, und diese Erfahrung fanden wir auch bei dem Diazostickstoff bestätigt. Eine mehrfache Bindung der Atome im molekularen Stickstoff ist somit nach seinen optischen Eigenschaften ganz ausgeschlossen.

Wir wissen ferner, dass der Zusammenhalt der Atome in allen den Fällen, welche wir durch eine sogen. mehrfache Bindung bezeichnen, kein festerer, sondern im Gegentheil ein gelockerter ist, und dies trifft auch bei den Stickstoffatomen der Diazokörper zu.

Dass dagegen die Bindungsweise der Atome des molekularen Stickstoffs von dem Charakter der sogen. mehrfachen Verkettung absolut garnichts an sich hat, geht nicht nur aus dem optischen Verhalten, sondern auch daraus hervor, dass sie eine ausserordentlich feste ist und sich weder durch physikalische Hülfsmittel, noch durch einfache und bei gelinder Temperatur erfolgende chemische Einwirkung lockern lässt. Wenn wir also mit der mehrfachen Strichelung überhaupt etwas Thatsächliches ausdrücken wollen, so ist es klar, dass die aus der Structurlehre abgeleitete Constitutionsformel N≡N oder N≣N des molekularen Stickstoffs nicht nur mit den optischen, sondern mit den gesammten physikalischen und chemischen Erfahrungen in grellem Widerspruch steht.

Es sei daran erinnert, dass beim Kohlenstoff ganz die nämlichen Verhältnisse vorliegen. Auch hier bewirken die gelockerten, sogen. doppelten und dreifachen Verkettungen ein bedeutendes Anwachsen der spectrischen Constanten, während das sehr fest gebundene Atom des freien Kohlenstoffes, in Form des Diamanten, ungefähr dieselben optischen Werthe aufweist wie in den Paraffinen, entsprechend der annähernden optischen Gleichheit des molekularen und des Hydrazinstickstoffs. Es wäre also ebenso sinnlos und auch mit den chemischen Eigenschaften nicht minder unvereinbar, dem freien Kohlenstoff die Constitution C≡C, wie dem molekularen Stickstoff die Structurformeln N≡N oder N≣N zuschreiben zu wollen.

Nicht minder bedeutungslos wäre es aber, die Stickstoffmolekel etwa durch die Structurformel N—N als eine ungesättigte erscheinen zu lassen, während doch die gesammten chemischen und physikalischen Eigenschaften alles eher als das ergeben. Mit einem Worte: Der molekulare Stickstoff hat überhaupt keine Structurformel.

Selbstverständlich können hier auch die Betrachtungen der aus der Structurlehre erwachsenen Stereochemie nicht helfen und in keiner Weise die sehr lockere Bindung der Stickstoffatome in den Diazogruppen und die umgekehrt sehr feste im freien Elemente erläutern. Es ist offenbar die Grundlage dieser Doctrinen, die landläufige Valenzhypothese, mit ihren durch Striche oder Punkte schematisch zumessenden Affinitätsportionen, eine nicht mehr haltbare Vorstellung.

Dass die Natur in ihrer Mannigfaltigkeit sich nicht in die Schablone der Structurlehre einzwängen lässt, zeigt andererseits der Sauerstoff, dessen Verhalten sich von demjenigen des Stickstoffs und Kohlenstoffs grundsätzlich unterscheidet. Der freie Sauerstoff übt eine grössere optische Wirkung aus, als der Sauerstoff des Wassers und sogar eine grössere, als derjenige des Wasserstoffhyperoxyds. Und mit den optischen gehen auch in diesem Falle die übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften Hand in Hand.

In der That ist ja der molekulare Sauerstoff eine durch physikalische Hülfsmittel (elektrische Entladungen — Ozon) und ebenso durch chemische Einwirkungen leicht spaltbare Substanz. Wenn wir das gesammte physikalische und chemische, insbesondere aber auch das optische Verhalten des Sauerstoffgases mit demjenigen des Stickstoffgases vergleichen, so springt es in die Augen, dass wir die Beziehungen beider Körper und ihren molekularen Zusammenhalt — ihre Constitution — nicht durch analoge Formeln der Structurchemie ausdrücken können. Wollen wir den labileren Zustand überhaupt bildlich, durch die conventionelle mehrfache Strichelung, darstellen, so giebt uns für die physikalischen und chemischen Erfahrungen, aus welchen wir auf eine verhältnissmässig gelockerte Bindungsweise der Atome in der Sauerstoffmolekel schliessen, das Symbol O = O, wie ich dies bereits bei anderer Gelegenheit ausgeführt habe[1]), einen brauchbaren, wenn auch nur grob sinnlichen Ausdruck. Bei dem molekularen Stickstoff dagegen sinken derartige Formeln, da sie mit den Thatsachen in keinerlei Zusammenhang stehen, zu leeren Schablonen herab.

## Zusammenfassung.

In der vorstehend im Auszuge mitgetheilten Untersuchung sind die spectrischen Constanten für die charakteristischen Atomgruppen einer grossen Reihe von verschiedenen Klassen zugehörigen Verbindungen abgeleitet worden. Die Mittelwerthe der wichtigsten dieser Constanten und einiger zu Vergleichungen dienender, welche schon früher bestimmt wurden, sind im Folgenden zusammengestellt.

| | | $r_\alpha$ | $r_{Na}$ | $r_\gamma - r_\alpha$ |
|---|---|---|---|---|
| Molekularer Stickstoff, | Stickstoffatom | — | 2.21 | — |
| Ammoniakgas, | Stickstoffatom | 2.32 | 2.50 | 0.07 |
| Hydroxylamin, | Stickstoffatom | 2.35 | 2.51 | 0.07 |
| Hydrazine, | Stickstoffatom in der Gruppe $NH_2$ | 2.32 | 2.47 | 0.09 |
| Primäre aliphatische Amine, | Stickstoffatom | 2.31 | 2.45 | 0.07 |
| Secundäre aliphatische Amine, | Stickstoffatom | 2.60 | 2.65 | 0.14 |
| Secundäre aliphatische Amide, | Stickstoffatom $HN<^{C-}_{CO}$ | 2.24 | 2.27 | 0.09 |
| Tertiäre aliphatische Amine, | Stickstoffatom | 2.92 | 3.00 | 0.19 |
| Tertiäre aliphatische Amide, | Stickstoffatom $(-C-)_2N-CO$ | 2.64 | 2.71 | 0.20 |
| Dialkylnitrosamine, | Gruppe $N_2O$ | 7.93 | 8.06 | 0.59 |
| Stickoxydulgas, | $N_2O$ | — | 7.58 | — |
| Dialkylnitrosamine, | Gruppe NO | 5.33 | 5.37 | 0.47 |
| Alkylnitrite, | Nitrosogruppe NO | 5.86 | 5.91 | 0.34 |
| Stickoxydgas, | NO | — | 4.47 | — |
| Increment der Alkylnitrite gegenüber den Nitroalkylen: $RO-N=O - R-N<^{O}_{O}> (N:O) - (N.O.)$ | | 0.77 | 0.77 | 0.08 |

[1]) Diese Berichte **28**, 2847 (1895); **30**, 162 (1897).

| | | $r_\alpha$ | $r_{Na}$ | $r_\gamma - r_\alpha$ |
|---|---|---|---|---|
| Increment der Diazobindung, im Diazoessigester und Diazobenzolimid, | $\Delta^N$ | 3.38 | 3.13 | 0.70 |
| Alkylnitramine, Dialkylnitramine und Alkylnitrourethane, | Gruppe $N_2O_2$ | 9.81 | 9.94 | 0.63 |
| Alkylnitramine, Dialkylnitramine und Alkylnitrourethane, | Gruppe $NO_2$ | 7.47 | 7.51 | 0.52 |
| Nitroalphyle, | Gruppe $NO_2$ | 7.16 | 7.30 | 0.94 |
| Nitroparaffine, | Gruppe $NO_2$ | 6.65 | 6.72 | 0.25 |
| Alkylnitrite, | Gruppe $NO_2$ | 7.37 | 7.44 | 0.33 |
| Alkylnitrate, | Gruppe $NO_2$ | 7.55 | 7.59 | 0.31 |
| Salpetersäure, | Gruppe $NO_2$ | 7.36 | 7.35 | 0.29 |
| Alkylnitrate, | Gruppe $NO_3$ | 9.02 | 9.10 | 0.31 |
| Salpetersäure, | Gruppe $NO_3$ | 8.84 | 8.95 | 0.30 |

Diese spectrischen Aequivalente sind von irgend welchen structurchemischen Doctrinen unabhängig und werden ihren Werth auch behalten, wenn diese Lehrmeinungen durch andere ersetzt werden sollten.

Das vergleichende Studium des spectrischen Verhaltens des Stickstoffs und seiner Verbindungen, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Bildungsweisen und der chemischen Umsetzungen dieser Körper, hat zu Ergebnissen geführt, die hier nochmals kurz resumirt werden sollen, zugleich mit einigen weiteren Resultaten, welche, um den Zusammenhang der hauptsächlichen Entwickelungen nicht zu unterbrechen, im Vorstehenden nicht erwähnt worden sind.

1. Dem Stickstoff im Ammoniak, Hydroxylamin, in den primären Alkylaminen und in der Aminogruppe der substituirten Hydrazine kommen die nämlichen spectrischen Atomconstanten zu, wie dem Stickstoff des Hydrazins.

2. Die spectrischen Constanten des Stickstoffs secundärer und tertiärer Amide sind etwas kleiner als diese Constanten secundärer und tertiärer Amine; hinsichtlich primärer Amide fehlt noch das Beobachtungsmaterial. Da die tertiären Amine grössere Stickstoffconstanten aufweisen als secundäre, und diese grössere als primäre, so ergiebt sich, dass die Oxydation eines mit Stickstoff direct vereinigten Restes $CH_2$ zu $CO$ (Uebergang von Amin in Amid) einen ähnlichen optischen Effect ausübt, wie die Verminderung der Anzahl mit dem Stickstoff unmittelbar vereinigter Kohlenstoffatome.

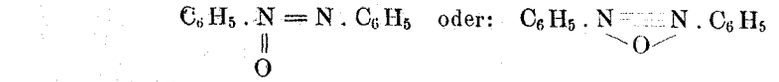
3. Das Stickoxyd zeigt ein geringeres Refractionsvermögen, als die Nitrosogruppe $NO$ in den Dialkylnitrosaminen und Alkylnitriten, was aller Wahrscheinlichkeit nach mit der unvollständigen Bethätigung der Valenz des Stickstoffs im Stickoxyd zusammenhängt.

4. In der Nitrosogruppe $N=O$ der Alkylnitrite ergeben sich für die sogenannte Doppelbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff optische Incremente, welche derjenigen der Carbonylbindung $C=O$ sehr nahe kommen. Ungefähr denselben Refractionszuwachs hat

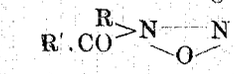
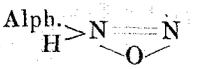
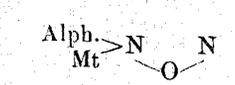
der Uebergang von dreiwerthigem Amin- in fünfwerthigen Ammonium-Stickstoff zur Folge. In Bezug auf Dispersion liegen noch keine Beobachtungen bei Ammoniumverbindungen vor.

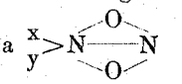
5. Der Diazobindung im Diazoessigester und Diazobenzolimid, welche als sogenannte Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen gilt, kommen spectrische Incremente zu, welche diejenigen der Aethylenbindung, C = C, noch weit überschreiten[1]).

6. Das Azoxybenzol hat sich als zu den Diazoverbindungen gehörig erwiesen, und man darf ihm die Constitution:



zuschreiben.

7. Auch die sogenannten Nitrosacylamine verhalten sich als Diazoverbindungen, denen am wahrscheinlichsten die Structur  zukommen dürfte. Demselben Typus scheinen auch die normalen Diazoalphyle  und Diazotate  anzugehören, deren Uebergang in die stabilen Isoverbindungen auf der Bildung der Hydroxylformen Alph. N = N — O Mt und Alph. N = N — O H beruhen könnte.

8. Die Alkylnitramine, Dialkylnitramine und Alkylnitrourethane zeigen sowohl in Bezug auf die Gruppe $N_2O_2$ wie $NO_2$ annähernd gleiche Constanten. Die wahrscheinlichste Constitution für alle diese Körper ist auszudrücken durch eine Combination von fünfwerthigem und dreiwerthigem Stickstoff mit ausschliesslich einfach gebundenem Sauerstoff, wie solche durch das Structurschema  dargestellt wird, in welchem x und y Alkyle, Acyle oder Wasserstoff sein können.

9. Durch den Vergleich der Nitrokohlenwasserstoffe mit den Alkylnitriten, für welche die Constitution R O — N = O angenommen

[1]) Die Behauptung des Hrn. Is. Traube, dass die optischen Aequivalente des Stickstoffatoms von der Constitution der Körper unabhängig seien, widerspricht allen Thatsachen. Ueberhaupt werden seine gesammten neuen Berechnungen der spectrischen Atomconstanten und ebenso die Annahme, dass die molekulare Association auf das spectrische Verhalten der Körper von maassgebendem Einfluss sei (diese Berichte **29**, 2731; **30**, 39, 43), durch die Erfahrung widerlegt, wie in der ausführlichen Abhandlung näher begründet ist.

wurde, hat sich die Structur der erstgenannten Körper zu $R-N<^{O}_{O}>$ feststellen lassen, und zwar sowohl für die aliphatischen wie auch für die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe.

Die Metallnitrite dürfen als mit den Alkylnitriten gleich constituirt betrachtet werden. Für die Synthese der Nitroalkyle und Alkylnitrite mittelst der Metallnitrite und für den quantitativen Verlauf dieses Vorganges, hat sich eine einfache Erklärung ergeben. Ebenso konnte gezeigt werden, weshalb die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte, dagegen die Paraffine nur mit ganz verdünnter Salpetersäure in der Hitze Nitroverbindungen liefern.

10. Für die freie salpetrige Säure in Lösungen ist die Formel $(HO)_3N$ mindestens ebenso wahrscheinlich wie die gleich hypothetische Zusammensetzung HONO.

11. Für die Salpetersäure, ihre Ester und Salze ist keine der bisher gebräuchlichen Structurformeln,

$$XO-N<^{O}_{O}> \text{ oder } XO-N\leqslant^{O}_{O},$$

zulässig. Die den Thatsachen allein entsprechende Constitution wird durch die Formel $XO-O-N=O$ ausgedrückt. Für die Säure selbst dürfte es als wahrscheinlich anzunehmen sein, dass ein sehr lockeres Molekulargefüge vorliegt, in welchem der Wasserstoff, um den Complex $NO_3$ rotirend, mit allen drei Sauerstoffatomen abwechselnd in Beziehung tritt, wie sich durch obige Structurformel, als Rotationsphase gedacht, ausdrücken lässt.

12. Die Valenzhypothese zeigt ganz besonders bei dem Studium des Stickstoffs und seiner Verbindungen ihre grossen Schwächen. Die landläufige Annahme, nach welcher die Affinität der Atome bei ihrer gegenseitigen Verbindung nur in bestimmten, gegenüber allen Elementen gleichen Rationen (Valenzeinheiten) zur Wirksamkeit kommt, sodass z. B. der Stickstoff ein für allemal nur drei- oder fünfwerthig oder mit freien Valenzen auftritt, ist in dieser schematischen Auffassung sicher unzutreffend. Daher ist es schon jetzt in gewissen Fällen unmöglich, die physikalischen und die chemischen Eigenschaften der Körper durch Formelbilder zu veranschaulichen, welche auf solchen Principien construirt sind, und diese Erfahrungen dürften sich voraussichtlich, insbesondere bei anorganischen Verbindungen, in der Zukunft noch mehren. Gerade bei den einfachsten Stickstoffverbindungen versagt die auf die Valenzhypothese gegründete Structurlehre: das Stickoxydul und der molekulare Stickstoff haben überhaupt keine Structurformel.

Heidelberg, im Mai 1898.

**231. C. Harries und Ludwig Jablonski: Ueber das Diacetonhydroxylamin und stereoisomere aliphatische Ketoxime.**

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. Mai von Hrn. C. Harries.)

Während aus gesättigten Ketonen und Hydroxylamin in der aliphatischen Reihe für gewöhnlich nur die normalen zugehörigen Oxime entstehen und erst bei den aromatischen Verbindungen mit unsymmetrischem Bau des Moleküles zwei stereoisomere Formen auftreten, weichen hiervon manche $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone erheblich ab.

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Fritz Lehmann[1]) bereits früher gezeigt, dass Phoron und Hydroxylamin ganz verschieden mit einander reagiren, je nachdem man es mit freiem Hydroxylamin, für sich, bei Gegenwart von Natriummethylat oder, wie wir nur andeuteten, mit salzsaurem Hydroxylamin zur Einwirkung bringt. Phoron und freies alkoholisches Hydroxylamin liefern in der Kälte durch Anlagerung von zwei Molekülen Hydroxylamin an die doppelten Bindungen das Triacetondihydroxylamin:

$$(CH_3)_2 : C = CH \cdot CO \cdot CH = C : (CH_3)_2 + 2\,NH_2 \cdot OH$$
$$= (CH_3)_2 : \underset{\displaystyle HN \cdot OH}{C} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle HO \cdot NH}{C} : (CH_3)_2.$$

Dasselbe geht beim Erwärmen in alkalischer oder saurer Lösung in sein Anhydrid über:

$$(CH_3)_2 : \underset{\displaystyle HN \cdot OH}{C} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle HO \cdot NH}{C} : (CH_3)_2$$
$$= (CH_3)_2 : \underset{\displaystyle HN\text{———}O\text{———}NH}{C} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C : (CH_3)_2.$$

Aus ihrem Uebergang bei der Reduction zum Triacetondiamin von Heintz[2]), bezw. dem Triacetonalkadiamin geht die Constitution dieser beiden Verbindungen hervor:

$$(CH_3)_2 : \underset{\displaystyle HN\text{———}O\text{———}NH}{C} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C : (CH_3)_2 + 4\,H$$
$$= (CH_3)_2 : \underset{\displaystyle NH_2}{C} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle NH_2}{C} : (CH_3)_2 + H_2O.$$

$$(CH_3)_2 : \underset{\displaystyle NH_2}{C} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle NH_2}{C} : (CH_3)_2 + 2\,H$$
$$= (CH_3)_2 : \underset{\displaystyle NH_2}{C} \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle NH_2}{C} : (CH_3)_2.$$

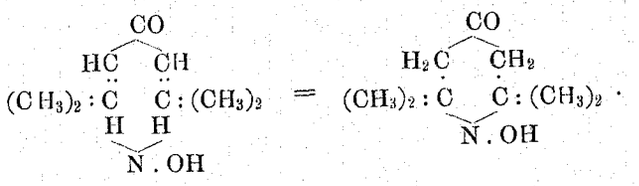
[1]) Diese Berichte **30**, 230 und 2726. [2]) Ann. d. Chem. **203**, 336.

Wie wir vor Kurzem[1]) mitgetheilt haben, erhält man durch Oxydation des Triacetondihydroxylamins das Dinitrosodiisopropylaceton:

$$(CH_3)_2 : \underset{\cdot}{C} . CH_2 . CO . CH_2 . \underset{\cdot}{C} : (CH_3)_2 + 2HgO$$
$$HN . OH \qquad HO . NH$$
$$= (CH_3)_2 : \underset{\cdot}{C} . CH_2 . CO . CH_2 . \underset{\cdot}{C} : (CH_3)_2 + 2Hg + 2H_2O.$$
$$NO \qquad NO$$

Bemerkenswerth ist, dass es bisher nicht gelang, aus Triacetondihydroxylamin, seinem Anhydrid und dem später beschriebenen Diacetonhydroxylamin, obgleich sie eine Ketogruppe enthalten, Oxime oder Hydrazone darzustellen. Diese Thatsache steht im Widerspruch mit der früher geäusserten Ansicht, dass die Carbonylgruppe bei ungesättigten Ketonen für die Bildung des Oxims erst reactionsfähig gemacht werde, wenn die doppelte Bindung durch Anlagerung von Hydroxylamin aufgehoben worden ist.

Bei Gegenwart von Natriummethylat reagirt das Phoron anders mit Hydroxylamin und zwar nur mit einem Molekül, unter Bildung des Triacetonhydroxylamins.



Das Triacetonhydroxylamin liefert wie das Triacetonamin leicht ein Oxim.

Wir haben nunmehr das Verhalten von Mesityloxyd gegen Hydroxylamin einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Während beim Phoron die Anlagerung an die doppelten Bindungen unter Bildung des Triacetondihydroxylamins am leichtesten erfolgt und nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen, wie wir später zeigen werden, ein Oxim gewonnen werden kann, giebt das Mesityloxyd umgekehrt in der Hauptsache das Mesityloxim und nur als Nebenproduct durch Anlagerung das Diacetonhydroxylamin. Für das interessanteste Ergebniss unserer jetzigen Untersuchung halten wir die Beobachtung, dass auch Oxime aliphatischer Ketone in zwei isomeren Formen auftreten können; denn es gelang uns, zwei Mesityloxime darzustellen, von denen das eine, labile (Naegeli's Mesityloxim)[2]) in das andere, stabile Product umgelagert werden kann. Die Methode besteht darin, dass das Chlorhydrat des Naegeli'schen Oxims beim Schmelzen auf 60—80° in dasjenige des neuen Oxims übergeht. Das stabile Mesityloxim erhält man auch direct bei der Einwirkung von

[1]) Diese Berichte **31**, 549. [2]) Diese Berichte **16**, 496.

salzsaurem Hydroxylamin auf Mesityloxyd in der Kälte oder durch mehrfaches Destilliren des α-Mesityloxims unter 20 mm Druck. Von Hantzsch und Werner, Victor Meyer, Auwers und ihren Schülern ist in umfassenden Arbeiten das Auftreten von stereoisomeren Oximen bei Ketonen festgestellt worden. In einer seiner letzten Abhandlungen über die stereoisomeren Ketoxime äussert sich Victor Meyer wie folgt [1]): »Eine auffallende, bisher noch ganz unerklärliche Thatsache ist es, dass unsymmetrische Ketone der Formel

a . CO . b

in welcher a und b Kohlenwasserstoffreste darstellen, nur dann zwei raumisomere Ketoxime der Formel

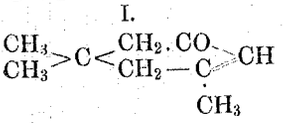
$$\begin{matrix} a.C.b \\ HO.N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} a.C.b \\ N.OH \end{matrix}$$

bilden, wenn a und b beide aromatische Kohlenwasserstoffreste sind; die Isomerie bleibt aus, wenn einer derselben oder beide Kohlenwasserstoffreste aliphatischer Natur sind. Diese Thatsache suchte man dadurch verständlicher zu machen, dass man sie auf die Kleinheit der Fettradicale gegenüber den aromatischen zurückführte und annahm, dass die kleineren Radicale eine grössere Beweglichkeit haben, daher leichter ihre Plätze vertauschen und die Isomerie nicht zum Vorschein kommen lassen. Diese Annahme ist indessen nicht richtig, da, wie Claus [2]) gezeigt hat, auch bei sehr kohlenstoffreichen, also grossen Fettradicalen die Isomerie ausbleibt.«

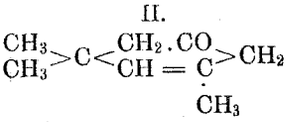
Das Mesityloxyd, dessen Oxim in zwei isomeren Formen auftritt, bildet eine bemerkenswerthe Ausnahme von dieser Regel; es ist ein aliphatisches Keton von geringer Molekulargrösse und besitzt neben der Carbonylgruppe auf der einen Seite ein Methyl.

Man darf nun freilich nicht ausser Acht lassen, dass die Isomerie gar nicht sterisch zu sein braucht, sondern einfach auf einer verschiedenen Lage der doppelten Bindung beruhen kann. Bredt [3]) hat bei einer Besprechung der isomeren Oxime des Isophorons darauf hingewiesen, dass die doppelte Bindung beim Isophoron in folgender Weise gelagert sein könne:

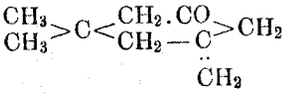
I.



II.



III.

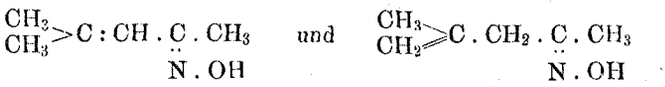


[1]) V. Meyer und W. Scharvin, diese Berichte 30, 1940.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 54, 391 ff.

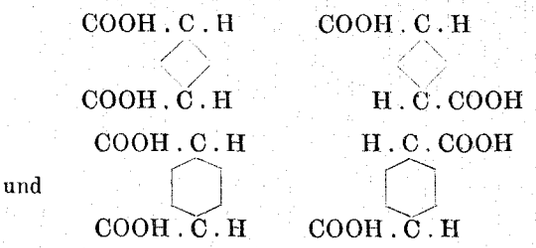
[3]) Ann. d. Chem. 299, 190.

Analog würden für die Mesityloxime folgende Formeln in Rücksicht zu ziehen sein.

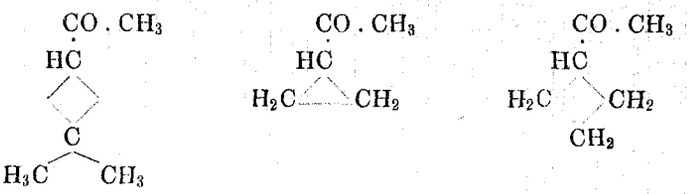


Eine Wanderung der doppelten Bindung von der $\alpha\beta$- in die $\beta\gamma$-Stellung zur Carbonylgruppe würde allen bisherigen Erfahrungen widersprechen. Wir glauben vielmehr, dass das Auftreten von zweierlei Mesityloximen in einer Stickstoffisomerie im Sinne der Hantzsch-Werner'schen oder Victor Meyer-Auwers'schen Theorie besteht, und dass die Veranlassung hierzu die eigenartige Natur der doppelten Bindung in $\alpha\beta$-Stellung ist.

v. Baeyer hat bekanntlich die doppelte Bindung innerhalb zweier Kohlenstoffatome als einfachsten Repräsentanten eines hydrirten Ringes aufgefasst und setzt, von dieser Ansicht ausgehend, die Maleïnsäure und Fumarsäure in Analogie mit der cis-cis- und cis-trans-Hexahydroterephtalsäure.



Wenn ein derartiger Vergleich zulässig ist, könnte man auch das Mesityloxyd als Acetyldimethylen betrachten und dem Acetyltrimethylen, Acetyltetramethylen u. s. w. gegenüberstellen:



Die Oxime vom Acetyltrimethylen und Acetyltetramethylen sind von Perkin jr. [1]) untersucht und nur in je einer Form beschrieben worden.

Man sollte meinen, dass, wenn die doppelte Bindung wirklich der einfachste Fall eines hydrirten Ringes ist, auch die Oxime von den genannten Körpern analog in zwei Isomeren auftreten würden.

[1]) Marshal, Perkin, Soc. 59, 865. Perkin, Sinclair, Soc. 61, 50.

Bevor wir aber aus dem Ausbleiben der Isomerie bei diesen Körpern Rückschlüsse auf die Natur der doppelten Bindung ziehen dürfen, müssen wir eine Revision der diesen Punkt betreffenden Angaben bei den besprochenen Verbindungen vornehmen.

Schon früher sind bei Ketonen mit doppelter Bindung in $\alpha\beta$-Stellung isomere Oxime erhalten worden; doch blieben ihre Beziehungen zu einander unaufgeklärt. So beschreibt Knoevenagel[1]) ein ganz anderes Methylcyclohexenonoxim als Hagemann[2]). Da das Methylcyclohexenon als ein cyclisches Analogon des Mesityloxyds aufgefasst werden kann:

$$(CH_3)_2 : C : CH \cdot CO \cdot CH_3 \qquad \begin{matrix} CH_2 & \cdots & CH_2 \\ | & & | \\ CH_3 \cdot C : CH \cdot CO \cdot CH_2 \end{matrix},$$

so war es wahrscheinlich, dass hier die Verhältnisse hinsichtlich der Stereoisomerie der Oxime gleich lagen. Wir stellten uns zunächst das Oxim nach Knoevenagel dar und fanden eine Verbindung, die vollständig die von ihm beschriebenen Eigenschaften besass, eine weisse Krystallmasse vom Schmp. 50—60°. Das Chlorhydrat dieses Körpers schmilzt bei 149°; wir bemerkten aber, dass es bereits bei 80° opak wird. Um eine Umlagerung zu bewirken, hielten wir die Substanz längere Zeit auf dieser Temperatur und fanden nun, wie wir erwartet hatten, dass der Schmelzpunkt des freien Oxims nach dem Uebersättigen des Chlorhydrats mit Soda und Umkrystallisiren aus Wasser richtig um ca. 30° gestiegen war, nämlich dem von Hagemann für das Methylcyclohexenonoxim angegebenen Schmp. 88—89° gleicht. Das Knoevenagel'sche Oxim entspricht also dem labilen Mesityloxim, das Hagemann'sche repräsentirt die stabile Form. Wir sind überzeugt, dass eine Anzahl von Differenzen in den Angaben über die Schmelzpunkte von Oximen ungesättigter Ketone, wie sie in der Terpenreihe vorkommen, auf diese Isomerie zurückzuführen ist.

## Experimenteller Theil.

Naegeli[3]) hat eine wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit einer alkoholischen von Mesityloxyd zusammengebracht und das Hydroxylamin zur Reaction mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt. Er hat dann mit Wasser verdünnt, um das Mesityloxim abzuscheiden. Hierdurch wurde das wasserlösliche Diacetonhydroxylamin übersehen, welches bei dieser Methode ebenfalls entsteht. Er beobachtete ferner, dass das Mesityloxim bei gewöhnlichem Druck

[1]) Ann. d. Chem. **281**, 25. Knoevenagel hat übrigens schon die Möglichkeit, dass die Oxime stereomer seien, in's Auge gefasst.

[2]) Diese Berichte **26**, 886.

[3]) Diese Berichte **16**, 496.

unter Zersetzung von 180—190° siedet. Destillirt man nun dieses Oel im Vacuum, so bemerkt man, dass es unzersetzt siedet, und zwar geht die Hauptmenge bei 15 mm Druck zwischen 92—96° über; bei wiederholtem Destilliren wird der Siedepunkt immer unregelmässiger, es tritt Umlagerung des α-Oxims in das später beschriebene β-Oxim ein. Wir haben nun nach drei verschiedenen Methoden die Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd untersucht.

I. Mesityloxyd und Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriummethylat.
II. Mesityloxyd und freies Hydroxylamin.
III. Mesityloxyd und salzsaures Hydroxylamin.

## I. Mesityloxyd und Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriummethylat.

Den Verlauf der Reaction denken wir uns so, dass die sauren Eigenschaften des Hydroxylamins durch das Natrium abgestumpft werden, d. h., dass das Hydroxylamin ammoniakähnlich gemacht wird.

Ammoniak reagirt auf Mesityloxyd unter Bildung des Diacetonamins. In der That ist ein Hauptproduct der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd bei Gegenwart von Natriummethylat das

Diacetonhydroxylamin, $\begin{matrix}(CH_3)_2 : C \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3 \\ HN \,.\, OH\end{matrix}$.

Diese Verbindung entsteht in kleineren oder grösseren Quantitäten bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd unter jeder Bedingung.

Wir fanden, dass die beste Ausbeute nach folgendem Verfahren erhalten wird: 100 g Mesityloxyd werden mit einer Lösung von 33.7 g Hydroxylamin (1 Mol.) in Methylalkohol, die ein 1 Mol. freies Natriummethylat enthält, unter Kühlung versetzt. Die Hydroxylaminlösung wird bereitet, indem man 70.9 g Hydroxylaminchlorhydrat in ca. 1000 ccm Methylalkohol in der Wärme löst und zu dieser warmen Lösung 47 g Natrium (2 Mol.) in 500 ccm Methylalkohol, ebenfalls noch heiss, hinzufügt, dann abkühlt und das ausgeschiedene Kochsalz abfiltrirt. Nach achttägigem Stehen ist die Reaction beendet. Der Alkohol wird im Vacuum bei 40° Heizbad möglichst abdestillirt, die zurückbleibende dicke Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und der dadurch noch in Freiheit gesetzte Methylalkohol wieder im Vacuum abdestillirt. Der Rückstand wird mit 2 Volumen Wasser verdünnt, wodurch die Oxime abgeschieden werden, während das Diacetonhydroxylamin und noch ein anderer Körper in Lösung bleiben. Die wässrige Lösung wird dann mit Kaliumcarbonat ausgesalzen, das ausgeschiedene Oel abgehoben, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum fractionirt. Man beobachtet zwei Fractionen

50—80° und 80—110°; letztere enthält das Diacetonhydroxylamin. Zur weiteren Reinigung wird die Fraction 80—110°, deren Ausbeute 40—50 g beträgt, in 1 Volumen absoluten Aethers aufgenommen und dazu die auf 1 Mol. für neutrales Oxalat berechnete Menge wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether gegeben. Es fällt sofort ein amorpher, weisser Niederschlag aus, der rasch abfiltrirt werden muss, da er des anhaftenden Aethers wegen sehr hygroskopisch ist. Aus der wässrigen Lösung dieses Oxalates wird durch Kaliumcarbonat ein farbloses Liquidum abgeschieden, das im Vacuum unter 9—10 mm Druck bei 94—95° constant siedet und nach dem Erkalten sofort in grossen, centimeterlangen, dicken Blättern erstarrt. (Ausbeute ca. 20 g rein.) Dieselben lassen sich aus Petroläther umkrystallisiren und besitzen dann den Schmelzpunkt 52°. Die Base ist in Wasser wie in den meisten organischen Solventien leicht löslich und wird von Alkalien und Säuren leicht aufgenommen. Sie reducirt in der Kälte erst nach einigem Stehen, bei schwachem Erwärmen aber sofort Fehling'sche Lösung. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch.

0.2388 g Sbst.: 0.4813 g $CO_2$, 0.2198 g $H_2O$.
0.1526 g Sbst.: 14 ccm N (768 mm, 20°).

$C_6H_{13}NO_2$. Ber. C 54.96, H 9.92, N 10.69.
Gef. » 54.97, » 10.18, » 10.66.

Das Diacetonhydroxylamin scheint verschiedene Oxalate zu liefern. Das neutrale Oxalat,

$$\left(\begin{matrix}(CH_3)_2 . C . CH_2 . CO . CH_3\\ HN . OH\end{matrix}\right)_2 . C_2H_2O_4,$$

erhält man auf die oben beschriebene Weise. Es lässt sich aus Alkohol-Aether umkrystallisiren — 2 g werden von 3 ccm absolutem Alkohol aufgenommen — und schmilzt dann bei 145—147°.

I. 0.1852 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.3222 g $CO_2$, 0.1374 g $H_2O$.
II. 0.1608 g Sbst.: 11.2 ccm N (758.2 mm, 20.8°).

$(C_7H_{14}O_4N)_2$. Ber. C 47.73, H 7.95, N 7.96.
Gef. » 47.44, » 8.24, » 7.95.

Das Pikrat krystallisirt in kanariengelben Knöpfchen beim Vermischen der absolut ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure und besitzt den Schmp. 107—108°.

Das Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch und wird erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung der Base mit wohlgetrocknetem Salzsäuregas.

Platinat und Chloroaurat krystallisiren beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen sechsseitigen Prismen.

Benzoyldiacetonhydroxylamin,

$$(CH_3)_2 : C . CH_2 . CO . CH_3$$
$$HN . O . CO C_6H_5$$

Das Diacetonhydroxylamin vermischt sich unter Erwärmen mit Benzoylchlorid. Schüttelt man nachher die Reactionsmasse mit Natriumcarbonat, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, so erhält man einen weissen Körper, der in Petroläther und Wasser nicht, in Aceton leicht löslich ist.

Aus Aceton krystallisirt er beim Fällen mit Wasser oder Petroläther in glänzenden Blättchen vom Schmp. 165°. Dieselben werden von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen und reduciren Fehling'sche Lösung nicht.

I. 0.1735 g Sbst. bei 100° getrocknet: 0.424 g $CO_2$, 0.1171 g $H_2O$.
II. 0.141 g Sbst.: 7.2 ccm N (773 mm, 20°).

$C_{13}H_{17}NO_3$. Ber. C 66.38, H 7.23, N 5.96.
Gef. » 66.64, » 7.49, » 5.97.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig.

0.1931 g Sbst. lieferten eine Depression von 0.175. Eisessig 18.78 g.
Ber. 235. Gef. 229.

Phenylthioharnstoff des Diacetonhydroxylamins,

$$(CH_3)_2 : C . CH_2 . CO . CH_3$$
$$HO . N . CS . NH . C_6H_5$$

Erwärmt man äquimolekulare Mengen Diacetonhydroxylamin und Phenylsenföl auf dem Wasserbade, so erstarrt die Schmelze nach kurzer Zeit zu einem Brei von weissen Krystallen. Der Körper ist in allen organischen Solventien schwer löslich und lässt sich am besten durch Auskochen mit Petroläther reinigen; er besitzt dann den Schmp. 110—112°. Derselbe reducirt schon bei schwachem Erwärmen Fehling'sche Lösung und spaltet, mit Natronlauge gekocht, Mesityloxyd ab; von Alkalien und Säuren wird er leicht aufgenommen.

I. 0.2 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 17.7 N (751 mm, 13°).
II. 0.209 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.1758 g $BaSO_4$.
III. 0.1786 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.3827 g $CO_2$, 0.112 g $H_2O$.

$C_{13}H_{18}N_2O_2S$. Ber. N 10.53, S 12.03, C 58.64, H 6.76.
Gef. » 10.36, » 11.55, » 58.44, » 6.96.

Reduction des Diacetonhydroxylamins.

Wird das Diacetonhydroxylamin in schwach saurer Lösung mit der ca. 6-fachen Menge 2.5-procentigen Natriumamalgams behandelt, so verliert es seine reducirenden Eigenschaften. Durch Uebersättigen mit starkem Alkali erhält man aus der Reductionsflüssigkeit ein basisches Oel, welches sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem

Heintz'schen Diacetonalkamin[1]) erwies. Es zeigt über Aetzkali getrocknet denselben Siedepunkt von 174—175°, zieht an der Luft sofort Kohlensäure an und erstarrt dabei zu einem Carbaminat.

Oxydation des Diacetonhydroxylamins.

β-Nitrosoisopropylaceton, $(CH_3)_2 : \underset{\displaystyle NO}{C} . CH_2 . CO . CH_3$.

O. Piloty und O. Ruff[2]) haben gezeigt, dass man aus tertiären aliphatischen Hydroxylaminen durch Oxydation aliphatische Nitrosokörper erhalten kann, die sich dadurch charakterisirt erweisen, dass sie unter tiefblauer Färbung schmelzen. Sie benutzten als Oxydationsmittel Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Bei gleicher Behandlung des Diacetonhydroxylamins erhält man nur sehr geringe Ausbeuten an dem Nitrosokörper. Wir fanden, dass die Oxydation glatter verläuft, wenn man das Hydroxylamin mit überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung am Rückflusskühler über freier Flamme kocht. Wenn das Quecksilberoxyd nicht mehr reducirt wird, nimmt die Chloroformlösung eine tiefblaue Farbe an.

Beim langsamen Verdunsten des Filtrates schiessen weisse dicke Prismen an, die, aus Petroläther umkrystallisirt, mit blauer Farbe bei 75—76° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt. Die Substanz ist ausserordentlich flüchtig und besitzt einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Gegen concentrirte warme Natronlauge beständig und darin unlöslich, wird sie beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Gasentwickelung zerstört. Der Körper liefert die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

0.1945 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.3954 g $CO_2$, 0.1496 g $H_2O$.
0.2052 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 19.8 g N (746 mm, 18°).

$C_6H_{11}NO_2$. Ber. C 55.81, H 8.53, N 10.85.
Gef. » 55.43, » 8.54, » 11.08.

Unter denselben Bedingungen wird auch das Triacetondihydroxylamin oxydirt; es entsteht das

Dinitrosodiisopropylaceton,

$(CH_3)_2 : \underset{\displaystyle NO}{C} . CH_2 . CO . CH_2 . \underset{\displaystyle NO}{C} : (CH_3)_2$.

Diese Substanz ist in Petroläther schwer löslich, lässt sich am besten aus Benzol oder Toluol umkrystallisiren und wird dann in undeutlich ausgebildeten Knöpfchen erhalten, die bei 132—133° mit tiefblauer Farbe schmelzen. Sie besitzt dieselben Eigenschaften wie der vorher geschilderte Körper, nur zeigt sie die Liebermann'sche Nitrosoreaction schwächer.

[1]) Ann. d. Chem. 183, 290. [2]) Diese Berichte 31, 221.

0.2442 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 28.8 ccm N (764 mm, 16.5°).
0.1294 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.2546 g $CO_2$, 0.0958 g $H_2O$.

$C_9H_{16}N_2O_3$. Ber. C 54.00, H 8.00, N 14.00.
Gef. » 53.66, » 8.22, » 13.94.

In Rücksicht auf die Untersuchungen von Hrn. O. Piloty haben wir diese Verbindungen nicht weiter verfolgt, behalten uns aber vor, später wieder darauf zurückzukommen.

### Untersuchung des Vorlaufs vom Diacetonhydroxylamin. Trimethyldihydroisoxazol.

Leitet man in die absolut ätherische Lösung der Fraction 50—70° (9 mm Druck) trocknes Salzsäuregas ein, so erstarrt alsbald die ganze Masse zu prächtigen langen Krystallen. Dieselben sind äusserst hygroskopisch, deshalb müssen sie rasch abgesaugt und auf Thontellern getrocknet werden. Diese Verbindung ist das salzsaure Salz einer neuen Base, die weder Oxim- noch Hydroxylamin-Eigenschaften besitzt. Das aus dem Chlorhydrat durch concentrirte Natronlauge in Freiheit gesetzte Liquidum siedet, über Baryumoxyd getrocknet, unter 9 mm Druck bei 52° constant, unter gewöhnlichem Druck bei 162—164° und bildet eine leicht bewegliche, süsslich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Die Resultate der Analyse deuten darauf hin, dass ein Körper der Formel $C_6H_{11}NO$, isomer den Oximen, vorliegt.

0.2312 g Sbst.: 23.8 N (759 mm, 14°).
0.2614 g Sbst.: 0.2285 g $H_2O$, 0.6048 g $CO_2$.

$C_6H_{11}NO$. Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.39.
Gef. » 63.10, » 9.71, » 12.14.

Die Base bildet ausser dem beschriebenen schönen Chlorhydrat weder mit Oxalsäure oder Pikrinsäure, noch mit anderen Säuren wohlcharakterisirte Salze. Mit Natriumnitrit und Salzsäure liefert sie ein hellgrünes Oel, anscheinend eine Nitrosoverbindung und beim Erwärmen mit Benzoylchlorid einen Benzoylkörper. Demnach muss in ihr eine Imidogruppe enthalten sein; wir glauben, dass sie durch Wasserabspaltung aus dem Diacetonhydroxylamin nach folgender Gleichung entstanden ist.

$$(CH_3)_2 : \underset{\displaystyle HN.OH}{\overset{\displaystyle |}{C}} . CH : \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}} . CH_3 = H_2O + (CH_3)_2 : \underset{\displaystyle NH}{\overset{\displaystyle |}{C}} . CH : \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle |}{C}} . CH_3$$

Die Base würde als ein 1-Methyl-3-dimethyldihydroisoxazol anzusprechen sein. Vielleicht bietet sich uns noch später Gelegenheit, eine genauere Untersuchung über diese Verbindung anzustellen.

### II. und III. Die isomeren Mesityloxime. α-Mesityloxim (labile Form).

Leitet man in die gut gekühlte, absolut ätherische Lösung der Fraction 92—94° (15 mm Druck), welche nach der von Naegeli

angewändten Methode bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd gewonnen wurde, trocknes Salzsäuregas ein, so erhält man ein schön krystallisirendes weisses Chlorhydrat, welches durch Umlösen aus absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether in regelmässigen vierseitigen Tafeln ausgeschieden wird. Dieselben besitzen keinen ganz genauen Schmelzpunkt. Sie sintern bereits unter 55°, schmelzen gegen 62°, behalten aber dabei meist einige Fragmente ungeschmolzen, die erst höher, gegen 70° vollständig zergehen.

0.2104 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.2019 g AgCl.
0.1765 g Sbst.: 14 ccm N (766 mm, 16°).

$(CH_3)_2C:CH.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ Ber. Cl 23.75, N 9.37.
$N(OH).HCl$ Gef. » 23.74, » 9.35.

Das salzsaure Salz wird durch Wasser leicht aufgenommen und liefert beim Uebersättigen mit Natriumcarbonat ein gelbes, stark lichtbrechendes Oel, dessen Hauptmenge nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat bei 83—84° unter 9 mm, bei 85° unter 10 mm Druck siedet. Es besitzt die Eigenschaften eines Oxims, indem es durch verdünnte Säuren und Alkalien leicht gelöst wird, mit concentrirter Natronlauge aber ein festes, seifenartiges Natriumsalz bildet. Fehling'sche Lösung verändert es selbst bei längerem Kochen nicht. Mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge geschüttelt, liefert es einen Benzoylkörper. Naegeli hat bereits eine vollständige Analyse dieses Körpers ausgeführt, und wir erhielten dieselben Zahlen.

Analyse des bei 83—84° bei 9 mm gesottenen Oeles.
0.1862 g Sbst.: 20.4 ccm N (742 mm, 20°).
0.2048 g Sbst.: 0.4732 g $CO_2$, 0.1792 g $H_2O$.

$(CH_3)_2:C:CH.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.39.
$N.OH$ Gef. » 63.01, » 9.66, » 12.45.

### Umlagerung des labilen in das stabile Oxim.

Schmilzt man das Chlorhydrat des Naegeli'schen Oxims, steigert die Temperatur auf ca. 80° und hält sie einige Zeit auf dieser Höhe, so bemerkt man, dass plötzlich die Masse fest wird. Nunmehr besitzt die Substanz einen viel höheren Schmelz- und Zersetzungs-Punkt, nämlich von 123°. Wiederholt man diese Manipulation mit grösseren Mengen und setzt nachher aus dem erhaltenen, höher schmelzenden Chlorhydrat das Oxim mit Natriumcarbonat in Freiheit, so gewinnt man eine neue Verbindung, die im Gegensatz zu dem ersten, stets ölig bleibenden Körper grosse Neigung zur Krystallisation zeigt und sofort in schönen, weissen, strahligen Blättern vom Schmp. 49° erstarrt. Auch der Siedepunkt liegt um etwa 10° höher, als derjenige des Ausgangskörpers, nämlich bei 92° unter 9 mm und 102° unter 13 mm Druck.

Dasselbe Chlorhydrat erhält man in tadelloser Reinheit, wenn man das Chlorhydrat des $\alpha$-Oxims in absolutem Alkohol löst und zwei Tage stehen lässt, oder direct bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Mesityloxyd. Zu dem Ende werden 100 g Mesityloxyd in 100 ccm Methylalkohol aufgenommen und eine kalte Lösung von 70.9 g salzsaurem Hydroxylamin in ca. 1000 ccm Methylalkohol dazu gegeben. Alsdann lässt man die Mischung ca. acht Tage in der Kälte stehen und destillirt darauf im Vacuum bei 40° Heizbadtemperatur den Methylalkohol möglichst vollständig ab. Man erhält dann sofort das wohlcharakterisirte Chlorhydrat, welches im Gegensatz zu den vierseitigen Tafeln des $\alpha$-Oxims in langen Nadeln krystallisirt. Man presst das Salz auf dem Saugfilter ab und kann durch Fällen mit absolutem Aether noch eine grössere Portion aus der Mutterlauge gewinnen. Ausbeute etwa 60 pCt. der Theorie. Schmp. 123° unter Zersetzung.

0.1733 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 14 ccm N (772 mm, 15°).
0.243 g Sbst.: 0.2307 g AgCl.

$(CH_3)_2 : C : CH . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$
$\underset{\cdot\cdot}{N}(OH) . HCl$

Ber. N 9.37, Cl 23.75.
Gef. » 9.64, » 23.65.

### Stabiles ($\beta$)-Mesityloxim.

Durch Uebersättigen des Chlorhydrates mit Natriumcarbonat erhält man sofort das krystallinische $\beta$-Oxim vom Schmp. 48—49°. Es zeigt in seinen Eigenschaften die allergrösste Aehnlichkeit mit dem Naegeli'schen Oxim, indem es von Säuren und Alkalien leicht aufgenommen wird, mit concentrirter Natronlauge ein seifenartiges Natriumsalz liefert und Fehling'sche Lösung selbst bei längerem Kochen nicht reducirt. Mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge geschüttelt, bildet es einen Benzoylkörper.

0.1707 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 18.6 ccm N (749 mm, 16°).
0.1618 g Sbst.: 0.3754 g $CO_2$, 0.1441 g $H_2O$.

$(CH_3)_2 : C : CH . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$
$\underset{\cdot\cdot}{N} . OH$

Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.39.
Gef. » 63.28, » 9.89, » 12.56.

Molekulargewichtsbestimmung: Eisessig 20.85 g, angew. Sbst. 0.266 g, $\Delta = 0.445$, M = 112, ber. 113.

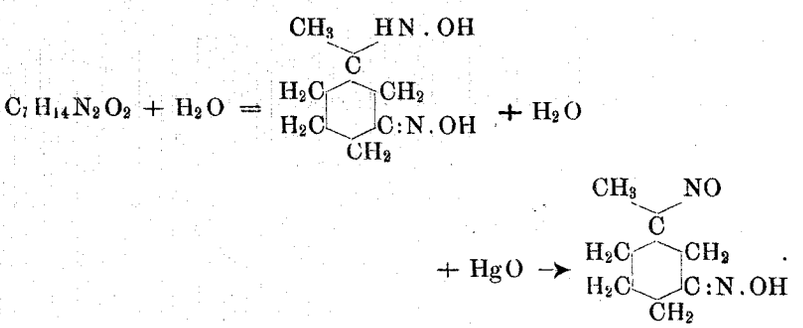
Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd entstehen auch noch höher siedende Producte, die wir aber bisher nicht weiter untersucht haben.

### Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylcyclohexenon.

Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Methylcyclohexenon (1 Mol. zu 1 Mol.) entsteht das salzsaure Salz des

Oxims von Hagemann. 10 g Hexenon werden mit einer Auflösung von 6.3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 ccm Methylalkohol zusammengegeben, und die Mischung ca. 8 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird der Methylalkohol im Vacuum abdestillirt; der Rückstand erstarrt in langen Nadeln, welche sich bequem aus Alkohol oder Aceton und Aether umkrystallisiren lassen. Der Schmelzpunkt liegt, wie Hagemann angegeben hat, bei 159°. Um das reine Oxim vom Schmp. 88—89° daraus zu gewinnen, hat man nur nöthig, die Krystallmasse in Wasser aufzunehmen, mit Natriumcarbonat zu versetzen und die Substanz aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Bei der Einwirkung von 2 Molekülen alkoholischen Hydroxylamins auf 1 Molekül Methylcyclohexenon entsteht ein Körper der Formel $C_7H_{14}N_2O_2 + H_2O$. 5 g Hexenon werden mit einer Auflösung von 3 g Hydroxylamin in Methylalkohol — bereitet aus 6.3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2.08 g Natrium in Methylalkohol — vermengt, und diese Mischung 8 Tage sich selbst überlassen. Man destillirt darauf den Methylalkohol ab, wobei der Rückstand ganz und gar zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Die Substanz krystallisirt aus heissem Wasser in schönen vierseitigen Prismen und besitzt den Schmp. 83—84°. Von Säuren und Alkalien wird sie leicht aufgenommen und reducirt bei mässigem Erwärmen Fehling'sche Flüssigkeit. Eine wässrige Lösung, mit gelbem Quecksilberoxyd gekocht, färbt sich unter Bildung eines Nitrosokörpers tiefblau. Dies ist eine empfindliche Reaction auf das Oxaminooxim und dient zugleich zum Nachweis, dass das eine Molekül Hydroxylamin sich an das tertiäre Kohlenstoffatom des Methylcyclohexenons angelagert hat. Demnach kommt dem Oxaminomethylcyclohexanonoxim folgende Constitution zu:

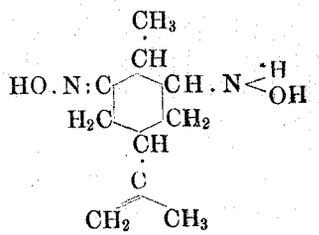


Denn nur ein tertiäres Hydroxylamin vermag, wie O. Piloty und O. Ruff gezeigt haben, eine Nitrosoverbindung zu liefern, die ihre Lösungen blau färbt.

0.2044 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.1724 g $H_2O$, 0.3567 g $CO_2$.

$C_7H_{14}N_2O_2 + H_2O$. Ber. C 47.72, H 9.09, N 15.90.
Gef. » 47.60, » 9.37, » 15.80.

Diese Oxaminooximreaction, welche alle von uns bis jetzt untersuchten cyclischen Ketone anzeigen, in denen die doppelte Bindung in der $\Delta^2$- oder $\alpha\beta$-Stellung sich befindet, verspricht im Verein mit der soeben beschriebenen blauen Nitrosoreaction ein werthvolles Hülfsmittel zur Ortsbestimmung in der Terpen- und Campher-Reihe zu werden. So z. B. geben die verschiedenen Oxaminooxime des Carvons, von denen eines Wallach[1]) bereits früher beschrieben hat, bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd keine blaue Farbenreaction. Das ist auch ganz natürlich, da die Oxaminogruppe an ein secundäres Kohlenstoffatom gebunden ist und somit nicht zu einem wahren Nitrosokörper oxydirt werden kann:



Erhält man also bei einem Keton noch ungewisser Constitution die blaue Nitrosoreaction bei der Oxydation des Oxaminooxims, so muss die Methylgruppe sich nicht in der $\alpha$-, sondern in der $\beta$-Stellung zur Carbonylgruppe befinden.

Hr. Gley bearbeitet die Umlagerung der isomeren Mesityloxime, und Hr. Mattfus dehnt die Reaction des Hydroxylamins auf alle anderen, zugänglichen, $\alpha\beta$ ungesättigten Ketone aus.

[1]) Wallach, Schrader, Ann. d. Chem. 279, 367.

## 232. Oscar Piloty und Alfred Stock: Monobromacroleïn und Tribrompropionaldehyd.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche wurden in der Absicht angestellt, einerseits die Bromirungsproducte des Acroleïns, soweit sie noch nicht bekannt waren, kennen zu lernen, andererseits, um von diesen Substanzen zum Propargylaldehyd zu gelangen. Letztere Frage hat sich insofern erledigt, als Hr. Claisen in jüngster Zeit[1]) diesen interessanten Aldehyd erhalten hat. Wir möchten aber nicht anstehen, eine kurze Beschreibung derjenigen neuen Bromirungsproducte des Acroleïns, welche wir dargestellt haben, zu geben.

### 1. Monobromacroleïn.

Dasselbe ist bisher nur im polymeren Zustande genauer bekannt und von Grimaux und Adam[2]) beschrieben worden. Das monomolekulare ist daraus von den beiden Autoren, wie es scheint nur in geringer Menge, erhalten und nicht näher untersucht worden.

In eine zum Sieden erhitzte Lösung von 80 g Natriumacetat in 80 ccm Wasser werden 100 g Dibrompropionaldehyd gegeben und ein starker Dampfstrom durch die Flüssigkeit getrieben. Man destillirt ca. 100 ccm in den vorgelegten Scheidetrichter ab. In letzterem sammelt sich unten das entstandene Bromacroleïn an. Das überstehende Wasser enthält neben viel Essigsäure auch nicht unbeträchtliche Mengen des Oeles gelöst, die sich jedoch nicht gewinnen lassen, während in dem beim Abkühlen festwerdenden Destillationsrückstand ein anderer Theil polymerisirt zurückbleibt. Ohne Umschwenken wird das schon ziemlich reine, gelbliche Oel aus dem Scheidetrichter abgelassen. Die Menge des Productes beträgt 40 g (Theorie 63 g). Nach dem Schütteln mit Baryumcarbonat und Calciumchlorid wird filtrirt und im Vacuum destillirt. Die Ausbeute an reinem Material betrug stets etwa die Hälfte der Theorie.

Das reine Monobromacroleïn ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von äusserst stechendem, charakteristischem Geruch; die Dämpfe greifen bei längerer Einwirkung die Schleimhäute der Augen, Nase und Athmungsorgane furchtbar an.

0.2342 g Sbst.: 0.2289 g $CO_2$, 0.0481 g $H_2O$.
0.4432 g Sbst.: 0.6177 g AgBr.

$C_3H_3OBr$. Ber. C 26.67, H 2.22, Br 59.26.
Gef. » 26.64, » 2.26, » 59.31.

[1]) Diese Berichte 31, 1021.
[2]) Bull. de la soc. chim. de Paris 36, 137.

Der Siedepunkt beträgt:

| | | |
|---|---|---|
| 28.5° (corr.) . . . | bei | 11 mm Druck |
| 37° (corr.) . . . . | bei | 14 mm Druck |
| 49° (corr.) . . . . | bei | 27 mm Druck |
| 111° (corr.) . . . . | bei | 420 mm Druck |
| ca. 120° (corr.) . . . . | bei | 749 mm Druck; |

beim Sieden unter gewöhnlichem Druck findet allmähliche Zersetzung statt. Der Aldehyd reagirt neutral auf Lakmus, ist in warmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich, mischbar mit Aether und Alkohol und reducirt Fehling'sche Lösung stark in der Wärme. Sein specifisches Gewicht beträgt 1.68. Schon bei 0° macht sich eine Zersetzung durch allmähliche Gelbfärbung bemerkbar.

### 2. Tribrompropionaldehyd.

Durch Bromaddition erhält man aus dem Bromacroleïn den Tribrompropionaldehyd. Man giebt langsam und unter Vermeidung stärkerer Erwärmung Brom zu, so lange noch die rothe Farbe verschwindet. Es sind dazu genau zwei Atome Brom nothwendig. Es resultirt eine schwach gelbe Flüssigkeit, die durch Destillation im Vacuum gereinigt wird. Von dem gelb gefärbten Vorlauf abgesehen, geht der reine Tribrompropionaldehyd in fast quantitativer Ausbeute farblos über.

0.2152 g Sbst.: 0.0963 g $CO_2$, 0.0219 g $H_2O$.

0.4127 g Sbst.: 0.7890 g AgBr.

$C_3H_3Br_3O$. Ber. C 12.20, H 1.01, Br 81.36.
Gef. » 12.22, » 1.12, » 81.35.

Der Aldehyd besitzt schwachen stechenden Geruch; sein specifisches Gewicht ist 2.51. Er hält sich, trocken und im Dunkeln aufbewahrt, bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Im Licht färbt er sich langsam gelb. In kaltem Wasser ist er schwer löslich; mischbar mit Aether, Benzol, Methyl- und Aethylalkohol (mit diesen beiden unter heftiger Erwärmung, wie Dibrompropionaldehyd). Unter 11 mm Druck siedet er bei 85.5° (corr.); bei gewöhnlichem Druck erhitzt, färbt er sich dunkel und siedet oberhalb 155° unter starker Zersetzung und Bromwasserstoffentwickelung.

Höchst charakteristisch für den Aldehyd ist seine leichte Umwandlung in das Hydrat $C_3H_3Br_3O + 2H_2O$. Schon beim Stehen an freier Luft zieht er Feuchtigkeit an und erstarrt zu geruchlosen, weissen Täfelchen und Schuppen, die durch Umkrystallisiren aus Wasser von 50° gereinigt werden.

0.2175 g Sbst.: 0.0846 g $CO_2$, 0.0408 g $H_2O$.

0.5951 g Sbst. verbrauchten, mit CaO geglüht, bei der Titration 54.0 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung = 0.4320 g Br.

$C_3H_3Br_3O, 2H_2O$. Ber. C 10.88, H 2.11, Br 72.51.
Gef. » 10.62, » 2.07, » 72.59.

Das Hydrat krystallisirt bei langsamem Abkühlen in prächtigen, grossen, rhombischen Tafeln, die meist durch Flächen, welche die Ecken abschneiden, sechs- oder acht-eckige Form annehmen. Dieselben sintern bei 55° zusammen und sind bei 57° klar geschmolzen.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Hydrates empfiehlt es sich, das Anhydrid in der 5-fachen Menge Wasser von 50° unter Schütteln zu lösen. Beim Abkühlen tritt dann reichliche Krystallisation ein. Die Mutterlauge giebt weitere Krystalle beim Verdunstenlassen über Schwefelsäure im Vacuum.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, seine wässrige Lösung reagirt neutral und reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Mit Wasserdampf ist der Aldehyd flüchtig und krystallisirt in der Vorlage als Dihydrat aus. Erhitzt zerfällt das letztere unter partieller Zersetzung in Wasser und Anhydrid, die sich bei der Condensation wieder allmählich verbinden. Das Anhydrid entsteht gleichfalls beim Schütteln des Hydrates mit der mehrfachen Menge Schwefelsäure und kann durch Destillation im Luftstrom unter vermindertem Druck, freilich nur mit beträchtlichem Verluste, gewonnen werden.

Aus der Analogie mit $\alpha\beta$-Dibrom und $\alpha\beta$-Dichlor-Propionsäure, welche beide durch Halogenwasserstoffabspaltung in die $\alpha$-Halogenakrylsäure übergehen, sollte man es für wahrscheinlich halten, dass das oben beschriebene Bromacroleïn als $\alpha$-Bromacrylaldehyd und das dreifach bromirte Product als $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionaldehyd zu betrachten sei.

Auch der $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionaldehyd ist bisher in freiem Zustande unbekannt, dagegen hat Niemiłowicz[1]) das Dihydrat eines solchen Aldehydes bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf eine Lösung von Glycerin in concentrirter Schwefelsäure gewonnen. Das aus unserem Aldehyd darstellbare Hydrat zeigt zwar in Zusammensetzung und Aussehen mit dem Präparat des Hrn. Niemiłowicz, das wir übrigens nur aus der Beschreibung kennen, Uebereinstimmung, Jedoch die Angaben des Hrn. Niemiłowicz, dass sein Hydrat bei 61.5° schmilzt, in Alkohol schwer löslich ist, Fehling'sche Lösung nicht reducirt und von Salpetersäure leicht zur entsprechenden Propionsäure oxydirt wird, stehen damit, dass unser Hydrat bei 57° schmilzt, in Alkohol spielend leicht löslich ist, Fehling'sche Lösung stark reducirt und mit concentrirter Salpetersäure unter kaum merklicher Veränderung gekocht werden kann, in solchem Widerspruch, dass wir im Zweifel sind, ob beide Präparate identisch seien und ob

[1]) Monatshefte für Chemie 11, 87.

nicht vielleicht der von Hrn. Niemilowicz erhaltene Aldehyd der $\beta\beta\alpha$-Tribrompropionaldehyd ist. Denn die Bildung von 1.1-Dibromäthylen durch Einwirkung von Kalilauge lässt sich ebenso gut verstehen, wenn man annimmt, dass der reagirende Tribrompropionaldehyd die $\beta\beta\alpha$-Verbindung ist.

## 233. Robert Schiff: Ueber einige tautomere Formenpaare.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Vor kurzer Zeit zeigte[1]) ich, dass der Benzaldiacetessigester, eine reine Ketoform, durch Natriumäthylat in den entsprechenden Enolester umgewandelt wird, welcher mit Eisenchlorid starke Farbenreaction giebt und in trocknem Zustande rasch wieder in die mit Eisenchlorid sich nicht färbende Ketoform zurückgeht.

Ganz ähnlich verhält sich der

### Aethylendiacetessigester.

Die Darstellung dieses Esters wird von Knoevenagel[2]) als eine leicht missglückende und nur bei sehr langer und intensiver Kühlung gelingende Operation beschrieben. Nach folgendem Verfahren lässt sich der Ester bequem bereiten:

Acetessigester (2 Mol.) und Acetaldehyd (1 Mol.) werden mit etwa zwei Volumen Alkohol gemischt und etwas Piperidin zugegeben. Zur Kühlung ist Einstellen in Leitungswasser genügend. Es scheidet sich nichts ab; aber wenn man nach 24 Stunden Eisstücke und Wasser zusetzt, so trübt sich die Flüssigkeit und gesteht alsbald zu einem Krystallbrei von fast reinem Ester.

Wie wegen des Beiseins von Piperidin zu erwarten war, ist die Verbindung eine Ketoform. Mit ätherischem Eisenchlorid giebt sie weder in Benzol noch in Alkohol Färbung.

Schon beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung tritt theilweise Enolisirung ein, denn die zum Sieden erhitzte und wieder abgekühlte Lösung giebt mit Eisenchlorid starke, dunkelviolette Färbung. Löst man den reinen Ketoester (1 Mol.) in kalter alkoholischer Lösung von Natrium (2 Atome) und setzt, nach Zusatz von Eisstücken, die dem angewandten Natrium entsprechende Menge verdünnter Salzsäure zu, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit lange glänzende Nadeln ausscheiden.

Es ist dies, wie es scheint, die Enolform des Esters; mit kaltem Alkohol und Eisenchlorid giebt sie sogleich tiefviolette Färbung; lässt

[1]) Diese Berichte 31, 608. [2]) Ann. d. Chem. 281, 104.

man aber die Substanz an der Luft liegen, so verliert sie mehr und mehr die Fähigkeit mit Eisenchlorid zu reagiren; ist sie endlich ganz trocken, so ist sie auch in den gewöhnlichen, mit Eisenchlorid sich nicht färbenden, bei 78—79° schmelzenden Ketoester übergegangen.

Bisher ist es mir hauptsächlich mittelst der Benzalanilin-β-Ketonsäureester geglückt, die tautomeren Formen dieser Ester zu fixiren; man ist jedoch nicht an die Anwendung von Benzalanilin gebunden.

Ich habe viele ähnliche Condensationsproducte aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen geprüft; so weit meine Erfahrungen reichen, verbinden sie sich alle, mit Ausnahme jedoch der vom Salicylaldehyd sich ableitenden Basen, mit den β-Ketonsäureestern und können daher zur Fixirung der tautomeren Formen dieser Ester benutzt werden.

Als Beispiel sei angeführt:

### Acetessigester und Benzal-β-Naphtylamin.

#### Enolform.

Versetzt man reinen Kahlbaum'schen Enolacetessigester (1 Mol.) mit feingepulvertem Benzal-β-Naphtylamin, so wird das Gemisch erst teigig, um nach einigen Stunden zu einer harten weissen Masse zu erstarren. Man löst auf dem Wasserbade in wenig Benzol und setzt nach dem Erkalten Ligroïn zu. Die Enolform des Additionsproductes scheidet sich alsbald als weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag ab. Schmp. 100—101°.

$$C_6H_5 . CH . NH . C_{10}H_7$$
$$CH_3 . C(OH) : C . COOC_2H_5$$

$C_{23}H_{23}NO_3$. Ber. C 76.45, H 6.37.
Gef. » 76.28, » 6.63.

#### Ketoform.

Fügt man dem Gemenge irgend eines Acetessigesters (1 Mol.) mit Benzal-β-Naphtylamin (1 Mol.) etwas Piperidin zu, so wird das Gemisch rasch flüssig und alsbald wieder fest unter Bildung der Ketoform des Anlagerungsproductes, das, wie eben gesagt, gereinigt wird. Schmp. 74—75°.

$$C_6H_5 . CH . NH . C_{10}H_7$$
$$CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5$$

$C_{23}H_{23}NO_3$. Ber. C 76.45, H 6.37.
Gef. » 76.16, » 6.62.

Werden diese Körper in der früher[1]) bei den Benzalanilin-Verbindungen beschriebenen Weise der fermentartigen Wirkung von Spuren

[1]) Diese Berichte 31, 605.

von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung ausgesetzt, so wird β-Naphtylamin abgespalten, und es bilden sich die schon beschriebenen Phenylcarbinol-Acetessigester, z. B. deren bei 150° schmelzende Enolform:

$$C_6H_5 . CH(OH)$$
$$CH_3 . C(OH) : C . COOC_2H_5 .$$

Die tautomeren Formen des Acetondicarbonsäureesters[1])

Der Acetondicarbonsäureester enthält zwei identische, zwischen je zwei Carbonylgruppen befindliche Methylengruppen; es war daher einerseits zu erwarten, dass er sich mit zwei Molekülen Benzalanilin verbinden werde, andererseits liess die tiefrothe Färbung, welche der freie Ester in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid liefert, voraussetzen, dass er hauptsächlich aus Enolformen oder wenigstens aus einem Gemisch von Keto- und von Enol-Formen bestehen müsse.

Diese Erwartungen wurden durch das Experiment bestätigt.

Vermischt man Benzalanilin mit dem Ester, so tritt Verflüssigung ein, und nach einigen Stunden hat sich eine harte gelblichweisse Masse gebildet, welche nicht gereinigt werden kann, weil sie in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist und bei andauerndem Erwärmen mit denselben sich zersetzt. Zur Erzielung der reinen Additionsproducte wurden daher die reinen Ingredientien in filtrirten kalten Benzollösungen zusammengegeben, aus welchen nach einigem Stehen die erwünschten Körper auskrystallisiren.

Ketoform.

Die gemischten Benzollösungen von Acetondicarbonsäureester (1 Mol.) und Benzalanilin (2 Mol.) werden mit einigen Tropfen Piperidin versetzt. Alsbald beginnt die Abscheidung eines weissen mikrokrystallinischen Körpers, welcher nach 24 Stunden abfiltrirt und mit Benzol und Ligroïn ausgewaschen wird. Mit Benzol und ätherischem Eisenchlorid giebt derselbe keine Färbung. Schmelzpunkt 117—118°. Es ist dies der Keto-Dibenzalanilin-Acetondicarbonsäureester.

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5 . CH . NH . C_6H_5 & & & & C_6H_5 . CH . NH . C_6H_5 \\ COOC_2H_5 . CH & - & CO & - & CH . COOC_2H_5 . \end{array}$$

$C_{35}H_{36}N_2O_5$. Ber. C 74.45, H 6.38.
Gef. » 74.15, » 6.67.

[1]) Dieses Präparat wurde mir in reichlicher Menge von den Farbwerken in Höchst a. M. zur Verfügung gestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, denselben auch hier für ihre grosse Freundlichkeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Keto-Enol-Form.

Aus den vermischten Benzollösungen des Esters (1 Mol.) und des Benzalanilins (2 Mol.) scheidet sich nach einigen Stunden eine weisse, unlösliche, der obigen isomere Substanz aus, welche bei 134° schmilzt und wahrscheinlich die dem freien Ester entsprechende Keto-Enol-Mischform des Additionsproductes ist.

$C_{35}H_{36}N_2O_5$. Ber. C 74.45, H 6.38.
Gef. » 74.20, » 6.48.

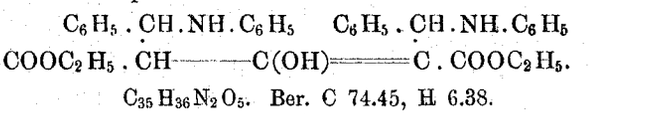
Wohl wegen seiner fast absoluten Unlöslichkeit giebt der Körper in Benzol mit ätherischem Eisenchlorid in der Kälte erst nach längerer Zeit schwache Röthung. Letztere zeigt sich rasch beim Erwärmen, hierbei tritt jedoch, wie schon erwähnt, theilweise Spaltung ein, sodass für diese Gruppe von Isomeren den Farbreactionen keine Bedeutung beizulegen ist.

Enolform.

Der Versuch, durch Zusatz von etwas trocknem Natriumäthylat zu den gemischten Benzollösungen der Componenten, die Enolform des Additionsproductes darzustellen, scheiterte an dem Umstande, dass die geringste Spur von Natriumäthylat die Verbindbarkeit des Esters mit dem Benzalanilin vollkommen aufhebt. Die Lösungen scheiden nichts ab, und aus denselben konnten die unveränderten Ingredientien wiedergewonnen werden.

Um die Enolform zu erhalten, musste ich daher auf das frühere Verfahren[1]) zurückgreifen, nach welchem man auf das Benzalanilin das Doppelte der erforderlichen Menge des Esters einwirken lässt, wobei, falls der Ester ein Keto-Enol-Formengemisch ist, sich vorzugsweise die Enolform an die Base anlagert.

Acetondicarbonsäureester (2 Mol.) und Benzalanilin (2 Mol.) wurden demnach in Benzollösungen gemischt, und das sich abscheidende, weisse, mikrokrystallinische Product mit Benzol und Ligroïn ausgewaschen. Schmelzpunkt 139°.



$C_{35}H_{36}N_2O_5$. Ber. C 74.45, H 6.38.
Gef. » 74.58, » 6.53.

Da ich gerade im Besitze von Acetondicarbonsäureester war, habe ich daraus den bisher nicht bekannten

Benzal-Diacetondicarbonsäureester

dargestellt. Da die Synthesen dieser Körper in Gegenwart von Piperidin stattfinden, so ist nur die Ketoform des Acetondicarbon-

[1]) Diese Berichte **31**, 207.

esters in Betracht zu ziehen; in dieser sind zwei, in genau symmetrischer Lage befindliche Methylengruppen vorhanden. Es war also a priori nicht zu entscheiden, ob sich die zwei Moleküle Ester mit einem oder mit zwei Molekülen Benzaldehyd vereinigen würden.

Es tritt ausschliesslich der erste Fall ein. Zu dem Gemische von Ester (2 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) werden zwei Volume Alkohol und etwas Piperidin zugesetzt. Nach wenigen Stunden ist die Condensation vollendet, und es hat sich ein weisser, gut krystallisirter Körper abgeschieden, der sich schon beim Umlösen aus siedendem Alkohol theilweise in seine Componenten spaltet. Schmelzpunkt 130°.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 . CH . CO . CH_2 . COOC_2H_5 \\ C_6H_5 . CH \\ COOC_2H_5 . CH . CO . CH_2 . COOC_2H_5. \end{array}$$

$C_{25}H_{32}O_{10}$. Ber. C 60.98, H 6.50.
Gef. » 61.12, » 6.67.

## Die tautomeren Formen des Acetylacetons.

Die Entstehung des Acetylacetons in Gegenwart von Natriumäthylat und seine intensive Farbenreaction mit Eisenchlorid liessen voraussehen, dass es aus Enol- oder wenigstens aus Keto-Enol-Formen bestehen werde und, dass die somit darin enthaltene Gruppe

$$. CO . CH : C(OH) .$$

sich mit Benzalanilin verbinden und der Tautomerisation fähig sein werde.

Diese Voraussetzungen wurden durch die Versuchsergebnisse bestätigt.

### Ketoform.

Wird dem äquimolekularen Gemisch von Acetylaceton und Benzalanilin etwas Piperidin zugesetzt, so verflüssigt sich die Mischung sogleich, um nach wenigen Augenblicken unter Selbsterwärmung krystallinisch zu erstarren.

Die Substanz wird, wie gewöhnlich, auf dem Wasserbade in wenig Benzol gelöst und in der Kälte mit Ligroïn abgeschieden. Schmelzpunkt 83—84°.

Es ist dies das Ketobenzalanilin-Acetylaceton

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . NH . C_6H_5 \\ CH_3 . CO . CH . CO . CH_3. \end{array}$$

Die Benzollösung giebt mit ätherischem Eisenchlorid eine schwache blasse Röthung.

$C_{18}H_{19}NO_2$. Ber. C 76.86, H 6.76.
Gef. » 76.77, » 6.99.

### Keto-Enol-Form.

Verläuft obige Reaction ohne Zusatz von Piperidin, so erhält man ein, dem eben erwähnten Körper isomeres Product, welches bei 103° schmilzt und mit ätherischem Eisenchlorid in Benzollösung sogleich eine intensiv rothe Farbe annimmt. Es ist dies wohl die dem freien Acetylaceton entsprechende Keto-Enol-Mischform des Anlagerungsproductes.

$C_{18}H_{19}NO_2$. Ber. C 76.86, H 6.76.
Gef. » 77.06, » 7.06.

### Enolform.

Wird dieselbe Reaction in Gegenwart von einer Spur trocknen Natriumäthylats vorgenommen, so bildet sich ein aus Benzol mit Ligroïn in glänzenden weissen Nadeln ausfallender Körper, welcher bei 109° schmilzt, mit Eisenchlorid tief dunkelrothe Färbung zeigt und die Enolform der drei Isomeren darstellt.

$C_6H_5 . CH . NH . C_6H_5$
$CH_3 . CO . C : C(OH) . CH_3$.

$C_{18}H_{19}NO_2$. Ber. C 76.86, H 6.76.
Gef. » 77.02, » 6.88.

### Versuche mit Benzal-Diacetylaceton.

Diese von Knoevenagel[1]) zuerst erhaltene Verbindung schmilzt bei 167—168°. Sie wird leicht durch Condensation von Acetylaceton (2 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin dargestellt.

Diese Substanz ist, ähnlich wie der Benzal- und der Aethyliden-Diacetessigester, eine reine Ketoverbindung und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Ihr Verhalten ist dem der beiden eben genannten Ester durchaus analog. Durch kurzes Erwärmen und Abkühlen werden ihre alkoholischen Lösungen enolisirt und geben alsdann mit Eisenchlorid intensive roth-violette Färbung.

Aus der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung durch Säuren abgeschieden, giebt sie im frischen feuchten Zustande starke Eisenchloridreaction, die mit dem Trocknen immer schwächer wird und sich endlich ganz verliert, wobei die Enolform, wie es scheint, wieder in die ursprüngliche Ketoform übergegangen ist.

### Die tautomeren Formen des Benzoylacetons.

Das bei Gegenwart von Natriumäthylat synthetisirte und mit Eisenchlorid intensiv sich färbende Benzoylaceton besteht, wie zu erwarten war, hauptsächlich aus Enolformen.

[1]) Ann. d. Chem. 281, 80.

Bei diesem Körper scheint sich eine Keto-Enol-Mischform garnicht zu bilden; denn das ohne Beisein eines tautomerisirenden Agens dargestellte Benzalanilin-Additionsproduct hat ungefähr dieselben Eigenschaften wie die reine Enolform.

### Ketoform.

Das äquimolekulare Gemisch von Benzoylaceton und Benzalanilin wird auf dem Wasserbade geschmolzen, und ein wenig Piperidin zugesetzt. Die Masse erhärtet langsam und schmilzt im rohen Zustande zwischen 50° und 60°. Die auf dem Wasserbade bereitete Lösung in wenig Benzol scheidet auf Zusatz von Ligroïn kaum etwas ab. Lässt man die Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so bildet sich eine weisse, anscheinend amorphe, jetzt auch in Benzol fast unlösliche Substanz, welche aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt werden konnte, bei 172—173° schmilzt und mit Eisenchlorid sich nicht färbt.

Es ist hier offenbar eine Polymerisation der erhaltenen Ketoform eingetreten.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . NH . C_6H_5 \\ C_6H_5 . CO . CH . CO . CH_3 \end{matrix}$$

$C_{23}H_{21}NO_2$. Ber. C 80.46, H 6.12.
Gef. » 79.93, » 6.45.

### Enolform.

Wird dem geschmolzenen Gemisch von Benzoylaceton und Benzalanilin eine Spur trocknen Natriumäthylats zugefügt, so wird die Masse erst nach längerem Stehen fest. Das Anlagerungsproduct unterscheidet sich von allen anderen bisher dargestellten durch seine Löslichkeit in Ligroïn, woraus es nur sehr langsam auskrystallisirt.

Man erhält so eine harte, weisse Krystallmasse, welche bei 83—84° schmilzt und in Benzol mit ätherischem Eisenchlorid sogleich starke dunkelrothe Färbung giebt, wie es von der Enolform zu erwarten war:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . NH . C_6H_5 \\ C_6H_5 . CO . C : C(OH) . CH_3 \end{matrix}$$

$C_{23}H_{21}NO_2$. Ber. C 80.46, H 6.12.
Gef. » 80.00, » 6.33.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich auch die Wirkung tautomerisirender Agentien auf einfache Ketone untersucht habe.

Benzalaceton, Dibenzalaceton und deren Abkömmlinge werden in Benzollösungen durch minimale Spuren von trocknem Natrium-

äthylat rasch und vollständig in hochschmelzende, den Ausgangsproducten isomere Verbindungen umgewandelt.

Es findet hier offenbar keine Tautomerisation, sondern Polymerisation statt. Ich werde über diese Reactionen später Näheres berichten.

Pisa, 25. Mai 1898.

## 234. John Leathart Heinke: Ueber das Verhalten des Diazomethans gegen einige Nitramine und aromatische Nitrokörper.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitramine liegt eine Abhandlung von H. v. Pechmann und O. Degner[1]) vor, worin angekündigt wird, dass ich damit beschäftigt bin, das Verhalten des Diazomethans gegen Nitromethan und Nitramid zu untersuchen.

Bezüglich des Nitrourethans habe ich festgestellt, dass dieses dabei die grösste Aehnlichkeit mit dem Methylnitramid zeigt, aus welchem v. Pechmann und Degner nur Dimethylnitramid erhalten haben. Nitrourethan wird durch ätherisches Diazomethan quantitativ in Nitromethylurethan[2]) verwandelt, was auf die Nitroformel des Nitrourethans, $NO_2 . NH . COOC_2H_5$, hindeutet.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Nitramid, welches als Hauptproduct Dimethylnitramid liefert. Als Nebenproduct entstehen noch zwei andere Verbindungen in untergeordneter Menge, das von Franchimont und Umgrove[3]) entdeckte Isomere des Dimethylnitramids, welches nur durch seine Reactionen erkannt wurde, und in grösserer Menge ein farbloses, bei 110—115° siedendes, stickstoffarmes und sauerstoffreiches Oel, dessen Natur bei der Schwierigkeit, grössere Quantitäten zu gewinnen, leider nicht aufgeklärt werden konnte.

Nach den bisherigen Erfahrungen wird bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroverbindungen die Nitrogruppe selbst im Allgemeinen nicht verändert. Bei der bekannten Eigenschaft des Diazomethans, sich an Doppelbindungen zu addiren, war aber nicht ausgeschlossen, dass unter Umständen auch die Nitrogruppe selbst an

[1]) Diese Berichte 30, 646.

[2]) Franchimont, Rec. trav. chim. 13, 309; Thiele und Lachmann, Ann. d. Chem. 288, 291.

[3]) Rec. trav. chim. 15, 211.

der Reaction theilnehmen könnte. Ueber diese Frage Aufklärung zu verschaffen, war der Zweck der weiteren Untersuchung, deren erste Resultate hier vorläufig mitgetheilt werden sollen. Zunächst handelte es sich darum festzustellen, ob und welche Nitrokörper, deren Constitution einwandsfrei feststeht, von Diazomethan angegriffen werden. Dabei zeigte sich, dass unverändert bleiben aus der aliphatischen Reihe Nitromethan, aus der aromatischen Reihe Nitrobenzol, Nitrotoluol, *p*-Bromnitrobenzol, Bromdinitrobenzol; mit grösserer oder geringerer Lebhaftigkeit reagiren dagegen sym. Trinitrobenzol und diejenigen seiner Derivate, welche noch Wasserstoffatome am Benzolring enthalten, so z. B. symm. Trinitrotoluol, Trinitrobenzoësäureester, Pikrylchlorid und sym. Trinitrophenylacetat. Nur sehr schwierig wird Trinitrometaxylol angegriffen. Trinitromesitylen verhält sich dagegen passiv gegen Diazomethan.

Auf Grund der merkwürdigen Beobachtungen Lobry de Bruyn's[1]) über das Verhalten hochnitrirter Benzolderivate gegen Alkalien und der Wahrscheinlichkeit, dass dabei, wie V. Meyer[2]) betont hat, die Beweglichkeit von Wasserstoffatomen, welche am Benzolring haften, eine Rolle spielt, schienen jene Wahrnehmungen darauf hinzudeuten, dass das Diazomethan methylirend auf die genannten Nitrokörper wirkt, in dem Sinn, dass Benzolwasserstoffatome durch Methyl ersetzt werden. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt.

Die Reaction verläuft leider wenig glatt und in völlig unvorhergesehener Weise. Die Untersuchung des Hauptproductes hat bisher Folgendes ergeben.

Trinitrobenzol reagirt mit 4 Mol. Diazomethan, wovon 1 Mol. addirt wird, während die drei anderen ihren Stickstoff abgeben, sodass der Vorgang durch die Gleichung

$$C_6H_3N_3O_6 + 4CH_2N_2 = C_{10}H_{11}N_5O_6 + 3N_2$$

veranschaulicht werden kann.

Trinitrotoluol — und die anderen, oben erwähnten Trinitrokörper — reagiren mit 3 Mol. Diazomethan, von dem ebenfalls 1 Mol. vollkommen addirt wird und die anderen ihren Stickstoff abgeben:

$$C_6H_2(CH_3)N_3O_6 + 3CH_2N_2 = C_{10}H_{10}(CH_3)N_5O_6 + 2N_2.$$

Wenn bei diesen Processen ein Ersatz der Benzolwasserstoffatome gegen Methyl stattfinden würde, so sollten die Producte aus Trinitrobenzol und Trinitrotoluol identisch sein. — Da dies nicht der Fall ist, so muss die Reaction in anderem Sinne verlaufen.

Die bisherigen Beobachtungen deuten darauf hin, dass die drei Nitrogruppen an der Reaction theilnehmen. — Dafür spricht, dass

[1]) Rec. trav. chim. 14. [2]) Diese Berichte 29, 848.

die neuen Verbindungen nicht das Verhalten von Nitrokörpern zeigen. Charakteristisch ist ferner, dass sie die Liebermann'sche Reaction geben und, am besten unter dem Einfluss von Säuren, salpetrige Säure abspalten. Dabei entstehen Producte, welche gleichzeitig den Charakter von Phenolen und schwachen Basen zeigen. Gegen Oxydationsmittel sind sie ausserordentlich beständig, mit Ausnahme der Verbindung aus Trinitrophenylacetat, welche sehr leicht verseift und dann von alkalischem Permanganat unschwierig angegriffen wird.

In Betracht der Schwierigkeit, grössere Mengen der angeführten Verbindungen zu beschaffen, ist die Untersuchung sehr mühevoll und zeitraubend. Deshalb sollen, obwohl die Natur der erwähnten Körper noch nicht aufgeklärt ist, doch einige der erhaltenen Resultate mitgetheilt werden, wobei von der Erwähnung zahlloser vergeblicher Versuche Abstand genommen wird.

---

## Experimentelles.

### Nitrourethan.

20 g Nitrourethan werden in ätherischer Lösung mit etwas mehr, als der äquimolekularen Menge ätherischem Diazomethan versetzt, wobei lebhafte Stickstoffentwickelung eintritt. Der Aether hinterlässt über 20 g gelbes Oel, welches etwas über 100° verpufft, daher nicht destillirt werden kann.

5 g des Oels wurden in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas behandelt, wobei Methylnitramidammoniaksalz ausfällt, woraus nach Franchimont und Klobbie 2.3 g Methylnitramid (berechnet 2.6 g) vom Schmp. 37—38° gewonnen wurden.

In dem ätherischen Filtrat waren 2.7 g Urethan (berechnet 3.0 g) enthalten.

Daraus folgt, dass die Verwandlung des Nitrourethans in Nitromethylurethan so gut wie quantitativ verläuft.

### Nitramid.

70 g Nitramid, welche nach Thiele und Lachmann[1]) dargestellt worden waren, wurden in Portionen von etwa 5 g in ätherischer Lösung mit ätherischem Diazomethan versetzt, bis letzteres nicht mehr entfärbt wurde. Auf 1 Mol. Nitramid waren dazu etwas weniger als 2 Mol. Diazoverbindung nöthig. Aus dem nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden Oel konnten annähernd zu gleichen Theilen zwei Producte isolirt werden, nämlich Dimethylnitramid vom Schmp. 58° und eine anfänglich zwischen 100° und 125° siedende

[1]) Ann. d. Chem. **288**, 287.

farblose Flüssigkeit, von welcher übrigens eine beträchtliche Menge auch mit dem abdestillirenden Aether übergegangen war und daraus abgeschieden werden konnte. Nach wiederholtem Fractioniren resultirte ein bei 110—112° übergehendes, nicht unangenehm ätherisch riechendes Liquidum, welches annähernd den Siedepunkt des von Franchimont und Umgrove[1]) erhaltenen flüssigen Isomeren des Dimethylnitramids besass, auch dessen Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Naphtylamine zeigte, aber jedenfalls nur geringe Mengen davon enthielt und der Hauptsache nach aus einem oder vielleicht mehreren anderen Körpern bestand. Die Analyse lieferte Zahlen, welche annähernd einer Verbindung von der Formel $C_5H_{11}NO_4$ entsprachen. Ihre Resultate deuten aber darauf hin, dass das Product auch durch oft wiederholtes Fractioniren nicht homogen gewonnen werden konnte.

Die einzige charakteristische Reaction zeigte die Substanz gegen alkoholisches Kali, wodurch sie unter lebhafter Erwärmung zu Kaliumcarbonat verseift wurde.

So lange das Nitramid nicht leichter als bisher zugänglich wird, dürfte die Aufklärung jener Verbindung auf sich warten lassen.

### Symmetrisches Trinitrobenzol.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Aether wurde dieselbe feingepulvert in ätherische Diazomethanlösung eingetragen. Unter Stickstoffentwickelung geht sie in Lösung und das Reactionsproduct scheidet sich alsbald als rothes Pulver ab. Es wird zunächst aus verdünntem Aceton, dann aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Ausbeute 20 pCt. des Nitrokörpers. Farblose rhombische Tafeln. Schmp. 194—195° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Ligroïn. Löslich in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol. Schwerlöslich in Essigester, Chloroform, Aether.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{11}N_5O_6$. | Ber. C 40.4, | H 3.7, | N 24.5. |
| | Gef. » 49.1, 40.6, 40.2, | » 3.7, 3.9, 3.9, | » 23.5, 24.0. |

Beständig gegen kalte Natronlauge, beim Kochen entsteht unter Zersetzung eine rothe Lösung; giebt die Liebermann'sche Reaction. Säuren und Alkalien spalten, am besten in alkoholischer Lösung, die Verbindung in salpetrige Säure und eine

### Base, $C_{10}H_{10}N_4O_4$.

Am besten schüttelt man die vorhergehende Verbindung mit starkem alkoholischem Kali, wobei sie in Lösung geht; gleich daranf scheidet sich ein Kaliumsalz ab, aus welchem Essigsäure die Base frei macht. In allen Lösungsmitteln löslich, krystallisirt sie am leichtesten aus

[1]) Rec. trav. chim. 15, 211.

verdünntem Alkohol oder kochendem Wasser in Gestalt weisser schimmernder Tafeln. Schmp. 164—165°, wurde manchmal auch niedriger gefunden.

$C_{10}H_{10}N_4O_4$. Ber. C 48.0, H 4.0, N 22.4.
Gef. » 48.1, 47.7, » 4.7, 4.7, » 21.5, 21.4.

Die Analysen stimmen besser auf eine um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung, doch kann darüber keine Entscheidung getroffen werden. Die Verbindung liefert krystallisirende Salze mit Salzsäure und Salpetersäure.

Kochende Alkalien zersetzen unter Rothfärbung; salpetrige Säure ist ohne Einwirkung; Reductions- und Oxydations-Versuche, bei welchen sich die Verbindung sehr beständig erwies, haben noch keine entscheidenden Resultate geliefert.

### Symm. Trinitrotoluol.

Die Wechselwirkung mit Diazomethan ist etwas weniger lebhaft, als bei Trinitrobenzol; das aus der Lösung auskrystallisirende Reactionsproduct kommt aus verdünntem Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmp. 177° heraus.

Ist in seinem Verhalten dem Benzolderivat sehr ähnlich.

$C_{10}H_{11}N_5O_6$. Ber. C 40.4, H 3.7, N 23.5.
Gef. » 40.5, » 4.2, » 23.7.

### Pikrylchlorid.

Da sich bei der Berechnung einer Formel aus den vorstehend angeführten analytischen Zahlen Unsicherheiten ergaben, so wurde zum Nachweis des in den Verbindungen enthaltenen Benzolringes die Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylchlorid untersucht.

Die Reaction verläuft ziemlich lebhaft. Wird der Aether abdestillirt, so scheiden sich aus dem syrupförmigen Rückstand allmählich Krystalle aus, die aus verdünntem Eisessig in hellgelben Nadeln krystallisiren. Schmp. 176—177°.

Löslich in Alkohol, Benzol, Essigester, Chloroform. Unlöslich in Wasser, Ligroïn.

$C_9H_8N_5O_6Cl$. Ber. C 34, H 2.5, N 22.05, Cl 11.2.
Gef. » 34, 33.8, » 3.5, 3.5, » 21.4, 22, » 10.9, 10.9.

Mol.-Gewicht im kochenden Essigester:
Ber. 317. Gef. 310, 343, 400.

Auch hier scheint der analytische Befund vielleicht auf eine um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung zu deuten.

Die Verbindung zeigt das Verhalten des analogen Körpers aus Trinitrobenzol. Alkoholische Salzsäure verwandelt sie unter Austritt von salpetriger Säure glatt in das salzsaure Salz der

Base, $C_9H_7ClN_4O_4$,

welche aus jenem durch Soda oder heisses Wasser abgespalten wird. Sie krystallisirt aus Eisessig und Wasser oder verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln. Schmp. 179—180°.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_9H_7ClN_4O_4$. | Ber. | C 39.9, | | H 2.6, | | N 20.7, | | Cl 13.1, |
| | Gef. | » 39.8, | 40.1, | » 3.5, | 3.4, | » 20.0, | 19.7, | » 12.9, 12.8. |

Auch diese Zahlen stimmen besser auf einen um 2 Wasserstoff-atome reicheren Körper. Die Verbindung liefert einerseits gut krystallisirende Salze mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, andererseits aber auch Alkalisalze und ein Silbersalz. Auch eine Acetylverbindung konnte mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen werden. Farblose Nadeln aus Eisessig und Wasser. Schmp. 156—157°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_9H_6Cl_4O_4.(COCH_3)$. | Ber. | C 42.3, | H 2.9, | N 18. |
| | Gef. | » 42.8, | » 3.7, | » 17.7. |

Symm. Trinitrophenylacetat.

In der Absicht eine chlorfreie Verbindung vom Typus der vorhergehend beschriebenen darzustellen, welche durch Verseifung alkalilöslich und darum alkalischen Oxydationsmitteln leichter zugänglich wird, habe ich zuerst symm. Trinitrobenzoësäureester mit Diazomethan behandelt. Es fand zwar lebhafte Reaction statt, jedoch war die Gewinnung krystallisirender Reactionsproducte äusserst schwierig. Deshalb wurde dann Trinitrophenylacetat gewählt, welches von der Diazoverbindung leicht angegriffen wird. Das Reactionsproduct krystallisirt aus der eingeengten Aetherlösung. Gelbliche hexagonale Prismen bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus Eisessig und Wasser. Schmp. 144°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_9H_8N_5O_6.(COCH_3)$. | Ber. | C 38.7, | H 3.2, | N 20.5. |
| | Gef. | » 38.8, | » 3.7, | » 20.4. |

Zeigt in jeder Beziehung das Verhalten der vorhergehend beschriebenen Körper.

Die alkalische Lösung entfärbt Permanganat.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## 235. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

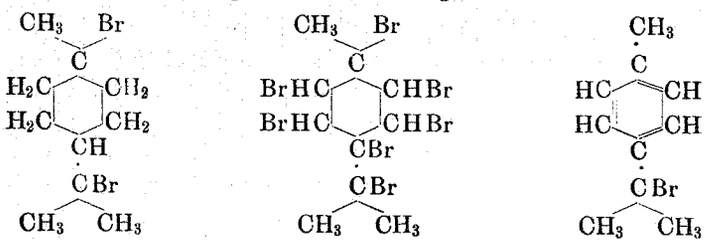
[Einundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. Juni.)

### Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueberführung der monocyclischen Terpene in die zugehörigen Benzolderivate.

Die in den letzten Decennien ausgeführten Untersuchungen über die Terpene haben zu einer Reihe von allgemeinen Methoden geführt, welche in vielen Fällen gestatten, die Stellung der doppelten Bindungen zu ermitteln. Dagegen fehlt es gänzlich an einer allgemeinen anwendbaren Methode, die Natur des dem Terpen zu Grunde liegenden Kohlenstoffgerüstes festzustellen. Das in einigen Fällen bei der Untersuchung von Petroleumkohlenwasserstoffen mit Erfolg benutzte Aluminium-Chlorid oder -Bromid kann auf diesem Gebiete wegen Verharzung und tiefer greifender Zersetzung nicht zur Verwendung kommen. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, eine Methode aufzufinden, welche gestattet, mit wenigen Grammen eines beliebigen Terpens die Natur des entsprechenden Kohlenstoffskelettes zu ermitteln, und glauben dieses Ziel auch — wenigstens für die monocyclischen Terpene — erreicht zu haben.

Der dem Verfahren zu Grunde liegende Gedankengang ist folgender: Zink und Salzsäure geben mit Benzolhexabromid Benzol. Gelingt es daher, das Dihydrobromid eines monocyclischen Terpens, wie z. B. das Dipentendihydrobromid, durch erschöpfende Bromirung in ein Derivat des Benzolhexabromids zu verwandeln, so wird dasselbe auch durch das genannte Reductionsmittel in ein Benzolderivat übergeführt werden, wie folgende Formeln zeigen:



Die Erfahrungen Victor Meyer's bei der erschöpfenden Bromirung von Alkylbromiden unter Zusatz von Eisen liessen eine derartige Wirkung des Broms möglich erscheinen. Das Experiment lehrte, dass Brom bei Jodzusatz schon in der Kälte das gewünschte Substitutionsproduct erzeugt, dass Wärme und Zusatz von Eisen wegen Verharzung dagegen schädlich sind. Die Frage, ob die drei Methyl-

gruppen an der Bromirung theilnehmen, braucht vorläufig nicht untersucht zu werden, da thatsächlich nach der durch Natrium und Alkohol bewirkten vollständigen Entbromung des mittels Zink und Salzsäure gewonnenen und immer noch stark bromhaltigen Oeles Cymole erhalten werden. Eine nähere Untersuchung der öligen Zwischenproducte schien deshalb auch für den vorliegenden Zweck nicht nothwendig zu sein. Als Ausgangsmaterial hat sich in allen Fällen das Dihydrobromid eines Terpens als das geeignetste gezeigt, weil es leicht und ohne Verharzung bei gewöhnlicher Temperatur genügend bromirt wird.

### Paracymol aus Limonen.

Limonen wurde durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in Dipentendihydrobromid verwandelt und dieses in getrocknetem Zustande in Brom eingetragen. Die Bromwasserstoffentwickelung war zwar sehr stark, indessen konnte eine für den vorliegenden Zweck genügende Bromirung erst durch Eintragen von etwas Jod und Stehenlassen bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung erzielt werden. Das Product wurde dann mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub und schliesslich mit Natrium und Alkohol vollständig entbromt, durch Permanganat von ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreit, und durch Destillation über Natrium gereinigt. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich im folgenden Abschnitt.

Da die Versuche mit dem Limonen nur behufs Ausarbeitung der Methode angestellt wurden, sind die Resultate nicht so exact ausgefallen wie beim Carvestren. Immerhin wurden aus 4.5 g Limonen 2 g eines zwischen 174—180° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten, der gegen Permanganat beständig war und sich bei der Oxydation wie Paracymol verhielt. Bei peinlicher Einhaltung der im Folgenden angegebenen Vorsichtsmaassregeln würde man übrigens unzweifelhaft auch ein constant siedendes Product erhalten.

Die Oxydation nach Wallach's Vorschrift lieferte neben Terephtalsäure eine reichliche Menge der in Blättern krystallisirenden Oxyisopropylbenzoësäure vom Schmp. 153—155°. Richard Meyer giebt den Schmp. 155—156°. Diese Säure lieferte beim Kochen mit Chromsäuregemisch reine Terephtalsäure, deren Methyläther bei 140° schmolz.

### Metacymol aus Carvestren.

Das Carvestrendihydrobromid verhält sich gegen Brom ähnlich wie das Dipentendihydrobromid. Da man durch die charakteristische Blaufärbung des Kohlenwasserstoffs mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure auch die geringsten Spuren desselben nachweisen kann, war es leicht zu constatiren, dass erst nach dreitägigem

Stehen mit Brom bei der Reduction Carvestren nicht mehr regenerirt wurde.

1. Darstellung des Dihydrobromides. Wenn Carvestren mit 10 Theilen gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff behandelt wird, so dauert es auch bei anhaltendem Schütteln einige Stunden, bis das Oel untersinkt, und einige Tage, bis dasselbe sich in eine feste krystallinische Masse verwandelt hat. Nach dem Aufgiessen auf Eis und Waschen mit Wasser werden die Krystalle auf Thon getrocknet.

2. Bromirung. 13.8 g trocknes gepulvertes Dihydrobromid wurden unter Eiskühlung portionenweise in 42 g Brom eingetragen und dann nach dem Aufhören der ersten starken Einwirkung noch ebenso viel Brom hinzugesetzt. Als nach einstündigem Stehen noch 1.4 g Jod in kleinen Portionen hinzugefügt wurde, trat bei jedem Zusatz verstärkte Gasentwickelung ein, die erst nach 3 Tagen vollständig aufhörte. Das Gefäss war während dieser Zeit mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung, um alle Feuchtigkeit abzuhalten. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Eis und Bisulfit versetzt, ausgeäthert und die ätherische Flüssigkeit durch nochmalige Behandlung mit Bisulfit und Waschen mit Soda gereinigt und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet.

3. Reduction. Die ätherische Lösung wurde darauf mit dem halben Volum absoluten Alkohols verdünnt, im Kältegemisch gut abgekühlt und mit Zinkstaub und frisch bereiteter alkoholischer Salzsäure abwechselnd — anfangs in sehr kleinen Portionen — versetzt. Diese Operation muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, weil sonst Verharzung eintritt. Das Zink verschwindet anfangs schnell ohne Gasentwickelung, nach etwa einer Stunde tritt eine solche ein. Man setzt dann noch eine grössere Menge Zinkstaub und alkoholische Salzsäure zu und lässt noch eine Stunde im Kältegemisch stehen. Die Flüssigkeit wird darauf mit Wasser versetzt, mit Aether extrahirt und dieser mit Wasser und mit Soda gründlich gewaschen und mit Kaliumcarbonat sorgfältig getrocknet. Das nach Entfernung des Aethers erhaltene Oel wurde darauf zur vollständigen Entbromung in 140 g Alkohol gelöst und auf 20 g Natrium gegossen und in üblicher Weise weiter behandelt. Nach der Isolirung des Kohlenwasserstoffs zeigte derselbe nicht mehr die Carvestrenreaction.

4. Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der Kohlenwasserstoff wird unter Kühlung mit Eis mit einer Permanganatlösung geschüttelt, bis eine isolirte Probe in alkoholischer Lösung die Farbe des Permanganats 2 Minuten lang unverändert löst; dann wird mit Wasserdampf übergetrieben und über Natrium destillirt. Er siedete ganz gleichmässig bei 175° corr., dem Siedepunkt des Metacymols, erwies sich auch bei der Oxydation als ganz reines Metacymol, ohne

Beimengung auch nur einer Spur von Paracymol. Die Ausbeute betrug 1.6 g.

5. Oxydation des Metacymols. Die Oxydation wurde nach Wallach's[1]) Vorschrift bewerkstelligt. Je 1 g des Kohlenwasserstoffs wurde mit einer Auflösung von 4 g Permanganat in 132 g Wasser bei einer Temperatur von ca. 90° so lange in der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Farbe verschwunden war.

Bei der weiteren Verarbeitung nach Wallach's Vorschrift wurde die Metaoxyisopropylbenzoësäure mit allen von diesem Forscher angegebenen Eigenschaften gewonnen. Die Säure krystallisirte aus Wasser in Blättchen, die bei 122—124° (Wallach, 123—124°) schmolzen, und gab ebenfalls ein in heissem Wasser leicht lösliches, beim Erkalten in langen Nadeln auskrystallisirendes Silbersalz.

Die Säure ist selbst gegen kochende Permanganatlösung sehr beständig, wie auch Wallach angiebt. Dagegen kann sie mit grosser Leichtigkeit in Isophtalsäure verwandelt werden, wenn man sie zuerst mit Chromsäuregemisch und dann noch einmal mit Permanganatlösung kocht. Es beruht dies, ebenso wie bei den entsprechenden Paraverbindungen, auf der Bildung eines Zwischenproductes, welches Meta-Acetobenzoësäure sein dürfte.

Die so erhaltene Isophtalsäure war ganz frei von Terephtalsäure, krystallisirte aus Wasser in langen, oberhalb 300° schmelzenden und sublimirenden Nadeln. Der mit Phosphorpentachlorid dargestellte Methyläther schmolz bei derselben Temperatur, wie der aus synthetischer Isophtalsäure dargestellte, nämlich bei 67—68°.

Der von Victor Meyer und Baeyer vor langen Jahren angegebene Schmelzpunkt 64—65° ist wohl zu niedrig. Vermuthlich war Baeyer's aus Mellithsäure und Victor Meyer's aus Brombenzoësäure dargestellte Isophtalsäure nicht so rein wie die vorliegende.

## Theoretisches.

Nachdem jetzt nachgewiesen ist, dass das Carvestren sich vom Metacymol ableitet, bietet die Erklärung des Ueberganges vom Caron zum Carvestren keine Schwierigkeit mehr. Die Formel des Carons ist durch die Darstellung der Caronsäure aus dem Caron[2]), sowie durch die jüngst erfolgte Synthese derselben durch W. H. Perkin jun. und Thorpe[3]) durchaus festgestellt.

Das Caron enthält einen Trimethylenring, welcher beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines Paracymolderivates — Oxytetrahydrocarvon — gesprengt wird, welches ein Wasseradditionsproduct des Dihydrocarvons ist. Diese Art der Spaltung ist

[1]) Ann. d. Chem. **275**, 159.

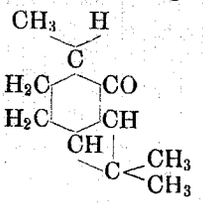
[2]) Zwanzigste Mittheilung. Diese Berichte 2[illegible], 2796.

[3]) Chem. Soc. Proc. 1898, 107.

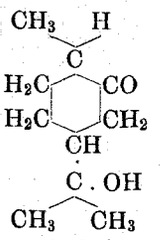
durch die Gegenwart des Ketonsauerstoffs bedingt. Ersetzt man den letzteren durch Wasserstoff und die Aminogruppe, so wird das so entstandene Carylamin durch Behandlung mit Säuren in ein Derivat des Metacymols, das Vestrylamin, übergeführt. Die Spaltung des Trimethylenringes findet daher bei der Bildung des Vestrylamins in einem andern Sinne statt. Carvestren entsteht endlich durch Abspaltung von Ammoniak aus letzterer Base.

Die Stellung der im Vestrylamin befindlichen doppelten Bindung ist noch nicht festgestellt, indessen mag hier, um der Vorstellung einen Anhaltspunkt zu gewähren, die dem Verhalten des Carvestrens entsprechende Annahme gemacht werden, dass dieser Kohlenwasserstoff dem Dipenten analog zusammengesetzt ist. Die nach zwei Richtungen erfolgende Spaltung des Trimethylenringes im Caron lässt sich dann durch folgende Formeln verdeutlichen:

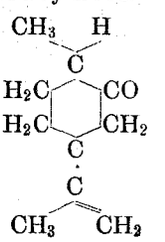
I. Uebergang in die Reihe des Paracymols.



Caron.

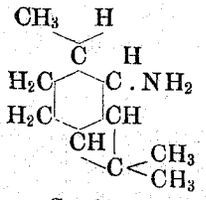


Oxytetrahydrocarvon.

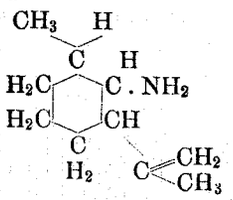


Dihydrocarvon.

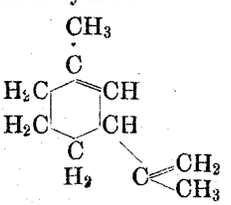
II. Uebergang in die Reihe des Metacymols.



Carylamin.



Vestrylamin.



Carvestren.

Von Interesse wäre es jetzt auch, das Sylvestren nach derselben Methode zu behandeln, leider haben wir uns diesen Kohlenwasserstoff nicht verschaffen können. Wir sind übrigens damit beschäftigt, diese Methode auch auf andere Terpene anzuwenden und haben schon sehr bemerkenswerthe Resultate erzielt, über die wir nächstens berichten werden

Das für die Untersuchung nöthige Dihydrocarvon verdanken wir der Güte der Farbenfabriken von K. Oehler in Offenbach.

## 236. Heinrich Brunner und Karl Eiermann: Ueber die Einwirkung halogensubstituirter aliphatischer Verbindungen auf Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Im Anschluss an die von Heinrich Leins und dem Einen von uns ausgeführte Untersuchung[1]) über die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin haben wir dieselbe zunächst wiederholt, eingehender verfolgt und sodann auf andere halogensubstituirte Verbindungen ausgedehnt.

### 1. Chloroform und Phenylhydrazin.

2.5 g Phenylhydrazin wurden in 25 g Chloroform in einem Glaskolben gelöst und derselbe mit einem Gasentwickelungsrohr versehen; ohne dass erwärmt wurde, schieden sich bald glänzende Blättchen von Phenylhydrazinchlorhydrat aus, die nach dem Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt wurden.

$C_6H_8N_2.HCl$. Ber. C 49.82, H 6.23, N 19.37, Cl 24.56.
Gef. » 49.64, » 6.38, » 19.59, » 24.32.
» » 49.76, » 6.34, » 19.58, » 24.48.

Bald nach dem Ausscheiden der Krystalle entwich Stickstoff und zeigte sich ein intensiver, wieder verschwindender Geruch nach Isonitril, was zu der Annahme führte, letzteres werde durch gleichzeitig sich bildende Salzsäure verseift. Das Gemisch wurde destillirt; bei 80° ging eine nach Benzol riechende Flüssigkeit über, die durch Nitriren und darauf folgende Reduction zu Anilin sich auch als solches zu erkennen gab; bei 180° destillirt Anilin über. Um das Phenylcarbylamin nachzuweisen, wurde eine neue Probe des Chloroform-Phenylhydrazin-Gemenges nach dem Auftreten des Isonitril-Geruches und Abfiltriren des Phenylhydrazinchlorhydrates noch mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und einer Destillation unterworfen. Nachdem das bei 80° abermals übergehende Benzol entfernt war, wurde das bei 100° erhaltene Destillat mit Bleicarbonat erhitzt, filtrirt und eingedampft; es schieden sich nach dem Erkalten glänzende Nadeln von Bleiformiat aus.

Die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_8N_2 + CHCl_3 = C_6H_8N_2.HCl + C_6H_5NC + C_6H_6 + NH_4Cl + HCl + N_2.$$

### 2. Tetrachlorkohlenstoff und Phenylhydrazin.

Auch diese, bereits von Heinrich Leins und dem Einen von uns begonnene Untersuchung wurde weiter verfolgt. 3.3 g Phenyl-

[1]) Diese Berichte **30**, 2584.

hydrazin, mit 1.6 g Tetrachlorkohlenstoff versetzt, schieden bald glänzende Blättchen von Phenylhydrazinchlorhydrat aus, deren Analyse nach dem Reinigen folgende Zahlen ergab:

$C_6H_8N_2 . HCl$. Ber. C 49.82, H 6.23, N 19.37, Cl 24.56.
Gef. » 49.72, » 6.43, » 19.55, » 24.44.

Die Krystalle schmolzen bei 208° und gaben mit Traubenzucker das charakteristische Glucosazon. Als weitere Einwirkungsproducte wiesen wir Stickstoff, Phenylcarbylamin, Salzsäure und Anilin nach; die Menge des letzteren war so bedeutend, dass sie nicht allein aus zersetztem Isonitril stammen konnte, sodass der Verlauf der Reaction folgender sein wird:

$$3\,C_6H_8N_2 + CCl_4 = C_6H_8N_2 . HCl + C_6H_5NC + 3\,HCl + C_6H_5 . NH_2 + N_2.$$

### 3. Hexachlorkohlenstoff und Phenylhydrazin.

12 g Hexachlorkohlenstoff, in 50 ccm Aether gelöst, wurden zu 26 g Phenylhydrazin gegossen. Auch hier schied sich nach einiger Zeit bei 208° schmelzendes Phenylhydrazinchlorhydrat aus.

$C_6H_8N_2 . HCl$. Ber. C 49.82, H 6.23.
Gef. » 49.67, » 6.33.

Der Verlauf der Reaction ist analog demjenigen zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Phenylhydrazin:

$$7\,C_6H_8N_2 + C_2Cl_6 = 2\,C_6H_8N_2 . HCl + 3\,C_6H_5 . NH_2 + 2\,C_6H_5NC + 3\,HCl + NH_4Cl + 2\,N_2.$$

### 4. Aethylenchlorid und Phenylhydrazin.

8 g Aethylenchlorid wurden zu 2.5 g Phenylhydrazin gegossen; es schieden sich bald Krystalle von Phenylhydrazinchlorhydrat aus, die sich auf Zusatz von Aether vermehrten.

$C_6H_8N_2 . HCl$. Ber. C 49.82, H 6.23.
Gef. » 49.60, » 6.39.

### 5. Trichloressigsäureäthylester und Phenylhydrazin

in ätherischer Lösung geben ebenfalls nach kurzer Zeit Krystalle von salzsaurem Phenylhydrazin neben einem weissen, krystallinischen und einem orangefarbenen Körper, über deren Natur der Eine von uns mit Herrn v. Borosini in Bälde berichten wird, ebenso wie über die Einwirkung von Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid auf Phenylhydrazin.

6. Versuche mit Hexachlorbenzol und Benzolhexachlorid waren, wie zu erwarten, erfolglos.

### 7. Bromoform und Phenylhydrazin.

45 g Bromoform und 5 g Phenylhydrazin gaben nach längerem Stehen eine ziemlich bedeutende Ausscheidung weisser, perlmutterglänzender Krystalle von Phenylhydrazinbromhydrat.

$C_6H_8N_2 . HBr$. Ber. C 38.09, H 4.76, N 14.81, Br 42.32.
Gef. » 38.03, » 4.84, » 14.99, » 42.15.

Gleichzeitig wiesen wir die Bildung von Isonitril, Benzol und Stickstoff nach, was folgender Reaction entspricht:

$$3\,C_6H_8N_2 + CHBr_3 = C_6H_8N_2 . HBr + C_6H_5NC + C_6H_6 + HBr + NH_4Br + N_2.$$

### 8. Aethylenbromid und Phenylhydrazin.

Da sich Bromoform ganz analog dem Chloroform verhielt, so war zu erwarten, dass auch Aethylenbromid sich ähnlich wie Aethylenchlorid verhalten würde. C. D. Harries[1]) hat hierüber bereits Versuche angestellt, jedoch Resultate erzielt, welche mit unseren Beobachtungen nicht übereinstimmen. Er constatirte, dass Aethylenbromid in der Kälte nur sehr langsam auf Phenylhydrazin einwirkt, dass aber beim Erwärmen eine so stürmische Reaction eintritt, dass dieselbe bis zur Verkohlung führt. Harries erhitzte daher 3 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Aethylenbromid, mit dem siebenfachen Volum Alkohol verdünnt, 10 Stunden lang auf dem Wasserbade. Es schieden sich grosse Mengen krystallinischer Verbindungen ab, welche Harries für ein Gemisch der Hofmann'schen Aethylenbasen erkannte und aus dem er mit Sicherheit durch fractionirte Krystallisation Diäthylentriphenylhydrazin gewinnen konnte.

Wir suchten nun zunächst festzustellen, in welchem Verhältnisse Aethylenbromid und Phenylhydrazin auf einander einwirken und mischten zu dem Zwecke

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1 | Mol. | Phenylhydrazin | mit | 1 | Mol. Aethylenbromid. |
| 2. | 2 | » | » | » | 1 | » » |
| 3. | 3 | » | » | » | 1 | » » |
| 4. | 1 | » | » | » | 2 | » » |
| 5. | 1 | » | » | » | 3 | » » |

Alle fünf Mischungen wurden gleichzeitig auf dem Wasserbade erwärmt. Bei 2 und 3 trat bereits nach drei Minuten eine heftige, bis zur Verharzung führende Reaction ein, bei 1 erst nach fünf Minuten, und als nach Eintritt der Reaction das Gemisch vom Wasserbade entfernt wurde, hörte dieselbe auf. In der Mischung 4 begann nach drei Minuten, in der Mischung 5 schon nach zwei Minuten eine

[1]) Diese Berichte **26**, 1865.

Ausscheidung von Phenylhydrazinbromhydrat, ohne dass, selbst nach $^3/_4$-stündigem Erwärmen, eine heftige Reaction eintrat.

$C_6H_8N_2 . HBr$. Ber. C 38.09, H 4.76, Br 42.32.
Gef. » 37.99, » 4.87, » 42.07.

Unter obigen Bedingungen verhält sich demnach das Aethylenbromid genau so wie das Aethylenchlorid.

### 9. Jodoform und Phenylhydrazin.

19 g Jodoform, in Aether gelöst, mit 6 g Phenylhydrazin versetzt. Nach zweistündigem Stehen war der Kolben mit weissen Krystallen angefüllt; werden diese von der Flüssigkeit getrennt und letztere nochmals mit Aether versetzt, so scheiden sich neue Mengen derselben ab; sie sind Phenylhydrazinjodhydrat:

$C_6H_8N_2 . HJ$. Ber. C 30.64, H 3.83, N 11.91, J 53.62.
Gef. » 30.51, » 3.94, » 12.01, » 53.49.

Unter den Einwirkungsproducten erkannten wir ferner Isonitril, Benzol, Jodwasserstoff und Stickstoff, sodass auch diese Reaction derjenigen mit Chloroform und Bromoform entspricht:

$$3\,C_6H_8N_2 + CHJ_3 = C_6H_8N_2 . HJ + C_6H_6 + C_6H_5NC + NH_4J + HJ + N_2.$$

### 10. Chloral und Phenylhydrazin.

Als Hermann Reisenegger[1]) Chloral mit Phenylhydrazin vermischte, constatirte er eine äusserst stürmische, ein halbverkohltes Product liefernde Reaction. Um dieselbe zu mässigen, verdünnte er das Phenylhydrazin mit der zehnfachen Menge Aether und liess das Chloral allmählich unter Abkühlen zufliessen. Als Product erhielt er weisse Krystalle, deren grosse Zersetzbarkeit kein näheres Studium zuliess. Wir traten der Frage abermals näher und arbeiteten wie folgt: Das Chloral wurde mit der 25-fachen Menge Aether verdünnt und allmählich zu dem Phenylhydrazin gefügt; die Flüssigkeit färbt sich gelb, es entwich Stickstoff und nach vorübergehender Trübung schieden sich Krystalle von salzsaurem Phenylhydrazin ab.

$C_6H_8N_2 . HCl$. Ber. C 49.82, H 6.23, N 19.37, Cl 24.56.
Gef. » 49.74, » 6.34, » 19.50, » 24.39.

In der von den Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit konnten wir Isonitril, Anilin und Benzoylchlorid nachweisen, letzteres durch Ueberführung in Benzoësäure. Der Verlauf der Reaction dürfte nachstehender Gleichung entsprechen:

$$4\,C_6H_8N_2 + CCl_3 . COH = C_6H_8N_2 . HCl + C_6H_5COCl + C_6H_5NC + C_6H_5 . NH_2 + NH_3 + NH_4Cl + N_2.$$

---

[1]) Diese Berichte 16, 661.

Diese Arbeit war bereits seit einem Jahre beendet, als H. Causse[1]) eine Mittheilung über den gleichen Gegenstand machte; wir werden auf seine, von den unseren völlig verschiedenen Resultate später zurückkommen.

### 11. Chloralhydrat und salzsaures Phenylhydrazin. Verbindung $C_{28}H_{26}N_7ClO_2$.

1.25 g salzsaures Phenylhydrazin wurden in wenig Wasser gelöst und eine Lösung von 1 g Chloralhydrat in Wasser zugefügt. Das Gemisch färbt sich sofort gelb, dann braun und schied bei gelindem Erwärmen ein braunes Harz unter gleichzeitiger Bildung von viel Salzsäure aus. Das nach dem Erkalten fest gewordene Harz wurde pulverisirt und bis zum Entfernen der Salzsäure mit Wasser ausgewaschen. Es hinterblieb ein rothbrauner Körper, der sich leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Benzol und Ligroïn löst und unlöslich in Wasser und Aether ist. Alle Versuche, ihn krystallisirt zu erhalten, scheiterten. Aus seiner Lösung in Chloroform fällt Aether ihn mit gelbrother Farbe; löst man ihn in Alkohol oder Eisessig und setzt schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser hinzu, so fällt er in orangefarbenen Flocken aus. Beim Erwärmen auf 140° fängt er an, sich zu bräunen und beginnt bei 145° zu verkohlen. Mit Salpetersäure erwärmt, giebt der Körper Pikrinsäure; mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, entweicht zuerst Ammoniak, dann tritt starker Isonitrilgeruch auf. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht ebenfalls Ammoniak, Anilin und Isonitril.

Die Analyse des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Körpers ergab die Formel $C_{28}H_{26}N_7ClO_2$.

$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$. Ber. C 63.69, H 4.93, N 18.56, Cl 6.73.
Gef. » 63.59, 63.62, » 5.02, 4.88, » 18.93, 18.76, » 6.91.

Die Reaction verläuft folgendermaassen:

$$4\,C_6H_8N_2 + 2\,C_2Cl_3OH(H_2O) = C_{28}H_{26}N_7ClO_2 + NH_4Cl + 8\,HCl + 2\,H_2O.$$

#### Acetylderivat, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_3O)_2$.

Versuche, dasselbe durch Erhitzen der Substanz mit Acetylchlorid darzustellen, scheiterten. Demgemäss wurden zu seiner Darstellung 5 g des Körpers und 10 g entwässertes Natriumacetat mit soviel Essigsäureanhydrid versetzt, bis die Mischung flüssig wurde und darauf am Rückflusskühler $^3/_4$ Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die in Wasser gegossene Reactionsmasse schied sich als braunes, bald erstarrendes Oel ab, das durch mehrmaliges Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser gereinigt wurde. Das Derivat bildet ein hellbraunes, nicht krystallisirendes Pulver.

[1]) Bull. Soc. chim. Paris 17—18, No. 11, 547.

Eine zweite Darstellung wurde mit dem weiter unten beschriebenen Silbersalz ausgeführt; 5 g desselben wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler $^3/_4$ Stunden lang zum Sieden erhitzt; die rothbraune Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Chlorsilber getrennt und in Wasser gegossen. Die weitere Reinigung erfolgt wie vorhergehend.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_3O)_2$. Ber. C 62.83, H 4.91.
(I) Gef. » 62.63, » 4.84.
(II) » » 62.69, » 5.08.

Benzoylderivat (I), $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_7H_5O)_2$.

5 g Substanz wurden mit 4 g Benzoylchlorid am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich, die dunkelbraune Flüssigkeit alsdann in Wasser gegossen, worauf sich ein braunes Oel abschied. Behufs Entfernung der Benzoësäure wurde dasselbe mit ganz verdünntem Ammoniak erwärmt und mit Wasser ausgewaschen; es hinterblieb das Product als eine hellbraune, amorphe Masse, die sich in Eisessig, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Benzol löst, ohne aus ihnen zu krystallisiren. Der Körper wurde zur Reinigung wiederholt in Eisessig gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt; er bildet ein hellbraunes Pulver.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_7H_5O)_2$. Ber. C 68.57, H 4.62.
Gef. » 68.75, » 4.82.

Benzoylderivat (II), $C_{28}H_{20}N_7ClO_2(C_7H_5O)_6$.

Um zu erfahren, ob unter Umständen nicht mehr Benzoylgruppen einführbar seien, wurde ein neuer Versuch angestellt und 5 g Substanz mit 10 g Benzoylchlorid unter Druck am Rückflusskühler, dessen oberes Ende mit einer in Quecksilber tauchenden Glasröhre versehen war, eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nachdem keine Salzsäure mehr entwich, wurde die dunkelbraune Flüssigkeit in Wasser gegossen und wie oben, unter I angegeben, gereinigt. Hellbraunes Pulver.

$C_{28}H_{20}N_7ClO_2(C_7H_5O)_6$. Ber. C 72.98, H 4.34.
Gef. » 72.83, » 4.46.

Unter diesen Umständen waren demnach sechs Benzoylgruppen eingetreten.

Silbersalz, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2Ag_2$.

Die alkoholische Lösung der Substanz wurde mit einer alkoholischen Silbernitratlösung versetzt, der hellbraune Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2Ag_2$. Ber. Ag 29.15. Gef. Ag 28.93.

Aethyläther, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_5)_2$.

5 g Silbersalz wurde mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodäthyl versetzt, das Ganze mit Alkohol verdünnt und eine Stunde lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt in Wasser gegossen, abfiltrirt und durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt, da Versuche, den Aether zur Krystallisation zu bringen, erfolglos blieben. Hellgelbes Pulver.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_5)_2$. Ber. C 65.79, H 5.83.
Gef. » 66.00, » 5.67.

*n*-Propyläther, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_3H_7)_2$.

5 g Silbersalz, 3 g *n*-Propyljodid und etwas Propylalkohol wurden eine Stunde lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Reinigung wie beim Aethyläther; gelbes Pulver.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_3H_7)_2$. Ber. C 66.77, H 6.22.
Gef. » 66.60, » 6.30.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.
$C_{28}H_{24}N_7Cl_3$.

5 g Substanz wurden mit 4 g Phosphorpentachlorid im Chlorcalciumbade eine Stunde lang auf 110° erhitzt und die Masse sodann mit Wasser ausgekocht. Es hinterblieb eine hellbraune Substanz, die durch Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser gereinigt und bei 60° getrocknet wurde. Es geht aus der Analyse hervor, dass zwei Hydroxylgruppen der Verbindung durch Chlor versetzt wurden.

$C_{28}H_{24}N_7Cl_3$. Ber. C 59.57, H 4.25, Cl 18.79.
Gef. » 59.40, » 4.40, » 18.60.

12. Bromalhydrat und salzsaures Phenylhydrazin.
Verbindung $C_{28}H_{26}N_7BrO_2$.

2 Mol. Bromalhydrat, in Wasser gelöst, wurden zu einer wässrigen Lösung von 4 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin gefügt. Es schied sich bald ein gelbes Oel ab, das beim Erwärmen Bromwasserstoff entwickelte, sich dann harzartig zusammenballte und beim längeren Erwärmen mit Wasser hellbraune Flocken bildete. Die Substanz löst sich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Aether, Benzol und Ligroïn. Durch mehrmaliges Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser hinterblieb ein hellgelbes Pulver, das nicht krystallisirbar war. Es verhält sich in jeder Beziehung wie das Einwirkungsproduct von Chloralhydrat. Mit Salpetersäure behandelt entsteht Pikrinsäure; mit alkoholischer Kalilauge Ammoniak, Anilin und Isonitril.

$C_{28}H_{26}N_7BrO_2$. Ber. C 58.74, H 4.54, Br 13.98, N 17.13.
Gef. » 58.68, » 4.57, » 14.01, » 17.31.

Es ist demnach die gleiche Reaction wie mit Chloralhydrat eingetreten:

$$4\,C_6H_8N_2\,.\,HCl + 2\,C_2HBr_3O(H_2O = C_{28}H_{26}N_7BrO_2 + NH_4Br + 4HBr + 4HCl + 2H_2O.$$

Die völlige Analogie mit dem aus Chloralhydrat entstandenen Körper erhellt ferner aus nachfolgenden Derivaten, deren Darstellung wie bei den vorstehend beschriebenen erfolgte.

| | | Analysen. | |
|---|---|---|---|
| | | Berechnet pCt. | Gefunden pCt. |
| Acetyl-Derivat hellbraun, amorph | $C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_2H_3O)_2$ | C 58.54<br>H 4.57 | C 58.50<br>H 4.77 |
| Benzoyl-Derivat hellbraun, amorph | $C_{28}H_{20}N_7BrO_2(C_7H_5O)_6$ | C 70.23<br>H 4.18 | C 70.03<br>H 4.30 |
| Silbersalz hellbraun, amorph | $C_{28}H_{24}N_7BrO_2Ag_2$ | Ag 27.48 | Ag 27.28 |
| Aethyläther gelb, amorph | $C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_2H_5)_2$ | C 61.15<br>H 5.41 | C 61.16<br>H 5.64 |
| *n*-Propyläther gelb, amorph | $C_{28}H_{24}N_7BrO_2(C_3H_7)_2$ | C 62.19<br>H 5.95 | C 61.99<br>H 6.00 |
| Einwirkung von Phosphorpentachlorid | $C_{28}H_{24}N_7BrCl_2$ | C 55.17<br>H 3.94<br>Cl 11.65<br>Br 13.13 | C 55.00<br>H 4.00<br>Cl 11.45<br>Br 13.13 |

### 13. Butylchloralhydrat und salzsaures Phenylhydrazin. Verbindung $C_{16}H_{16}N_3ClO$.

2 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat, in Wasser gelöst, wurden zu einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Butylchloralhydrat gegeben und ganz gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit trübt sich, nimmt eine orangerothe Färbung an und scheidet beim Erkalten ein ebenso gefärbtes Oel und einen rothen Körper ab. Löst man denselben, sowie das Oel, in Aether und lässt letzteren auf einem Uhrglase verdunsten, so zeigt sich ein sehr schöner Polychroïsmus, indem die Substanz von gelb bis violet durch alle Farbentöne des Spectrums passirt, und es gelingt manchmal, die Farben der Reihe nach auf dem Uhrglase zu fixiren. Nach einigem Stehen an der Luft verwandelt sich das Oel in eine dunkelgrüne, metallisch glänzende Masse, die oft in den prächtigen Farben der Insektenflügel schillert. Wir verfuhren schliesslich so, dass das Gemisch von Butylchloralhydrat und salzsaurem Phenylhydrazin bis zum Ausscheiden eines blaugrünen Harzes erwärmt wurde. Dasselbe löst sich in Alkohol, Eisessig und Phenol, schwer in Benzol, Ligroïn und Aether. Wasser scheidet den Körper aus seinen Lösungen in braunen Flocken ab; krystallisirt konnte er nicht erhalten werden; sein ganzes Verhalten stimmt mit dem aus Chloralhydrat und Bromalhydrat erhaltenen überein. Beim Erwärmen mit

alkoholischer Kalilauge entweicht Ammoniak und tritt Isonitrilgeruch auf; mit Zinkstaub erhitzt, entsteht ebenfalls Ammoniak, Isonitril und Anilin.

$C_{16}H_{16}N_3ClO$. Ber. C 63.68, H 5.30, N 13.93, Cl 11.77.
Gef. » 63.52, » 5.45, » 13.81, » 11.85.

Die in Phenollösung ausgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bestätigt diese Formel.

Ber. 301.5. Gef. 295.7.

Offenbar entsteht die Verbindung nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_8N_2.HCl + C_4H_5Cl_3O(H_2O) = C_{16}H_{16}N_3ClO + NH_4Cl + 3\,HCl + H_2O.$$

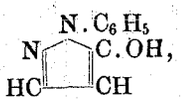
Nachstehende Derivate wurden nach den oben beschriebenen Methoden gewonnen:

| | | Analysen. Berechnet pCt. | Gefunden pCt. |
|---|---|---|---|
| Acetyl-Derivat hellbraun, amorph | $C_{16}H_{15}N_3ClO(C_2H_3O)$ | C 62.88<br>H 5.24 | C 62.87<br>H 5.45 |
| Benzoyl-Derivat dunkelbraun, amorph | $C_{16}H_{13}N_3ClO(C_7H_5O)_3$ | C 72.37<br>H 4.56 | C 72.20, 72.22<br>H 5.00, 4.70 |
| Silbersalz hellbraun | $C_{16}H_{15}N_3ClOAg$ | Ag 26.47 | Ag 26.17 |
| Aethyläther hellgelb | $C_{16}H_{15}N_3ClO(C_2H_5)$ | C 65.55<br>H 6.07 | C 65.51, 65.50<br>H 5.53, 6.20 |
| *n*-Propyläther hellgelb | $C_{16}H_{15}N_3ClO(C_3H_7)$ | C 66.47<br>H 6.41 | C 66.29<br>H 6.64 |
| Einwirkung von Phosphorpentachlorid | $C_{16}H_{15}N_3Cl_2$ | C 60.00<br>H 4.69<br>Cl 22.19 | C 59.81<br>H 4.80<br>Cl 22.00 |

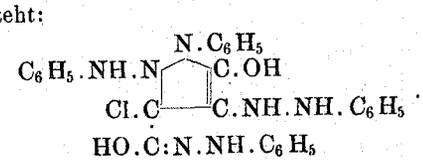
Es ergiebt sich aus Vorhergehendem, dass Chloralhydrat und Bromalhydrat in gleicher und Butylchloralhydrat in ganz ähnlicher Weise auf Phenylhydrazin einwirken, und es ist die Gleichung:

$$2\,C_2Cl_3H(OH)_2 + 4\,C_6H_8N_2 = C_{28}H_{26}N_7ClO_2 + 5\,HCl + NH_3 + 2\,H_2O,$$

nach welcher Chloralhydrat beziehungsweise Bromalhydrat reagiren, wohl so zu deuten, dass ein Derivat des 1-Phenyl-5-pyrazolons, dem Knorr[1]) die Phenolform,

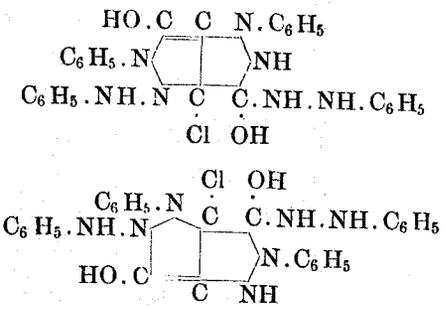


zuertheilt, entsteht:



[1]) Diese Berichte 28, 706.

Es ist nun wohl anzunehmen, dass die Reaction bei dieser Gruppirung nicht stehen bleibt, und dass durch weitere Ringschliessung ein achtgliedriger Tetrazoring entsteht, demgemäss die neue Verbindung einer der Formeln:



entspricht; beide ergeben gleichzeitig Phenol- (2-OH) und Imin-Formel (4-NH). Die Wasserstoffatome der beiden Hydroxyle sind, wie aus den Derivaten hervorgeht, durch Silber, Alkohol- und Säure-Radicale vertretbar und werden bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid durch zwei Chloratome ersetzt; dass neben diesen Hydroxylen noch 4 NH-Gruppen vorhanden sind, geht aus den Hexabenzoylderivaten hervor, in denen die Benzoylgruppe die Phenol- und die Imin-Wasserstoffatome ersetzt hat, was der Thatsache entspricht, dass Benzoylchlorid mit Phenylhydrazin leicht ein Dibenzoylphenylhydrazin bildet.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, dass auch Causse die Einwirkung von Chloral auf Phenylhydrazin studirt hat; er erhielt ein Chlordiphenylglyoxal, $C_{14}H_{13}N_4Cl$.

Da Causse unter ganz anderen Bedingungen als wir arbeitet, und bei diesen complicirten Reactionen je nach dem Verfahren völlig verschiedene Körper entstehen, so kann es nicht unsere Aufgabe sein, die Arbeit Causse's hier weiter heranzuziehen; nur darauf müssen wir aufmerksam machen, dass Causse keine seiner Verbindungen völlig durchanalysirte, sondern sich mit der Bestimmung von Kohlenstoff und Chlor oder, bei dem chlorfreien Hydral, mit der Kohlenstoff- und Stickstoff-Bestimmung begnügte.

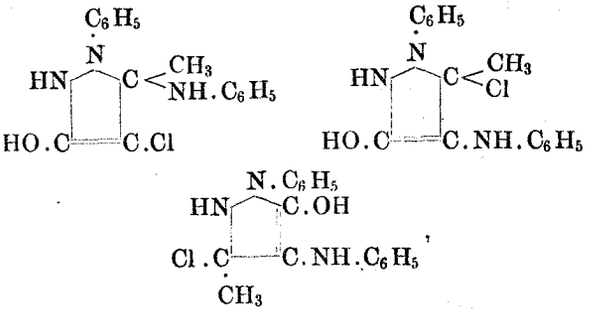
Nach der Gleichung:

$$C_4H_5Cl_3H(OH)_2 + 2C_6H_8N_2 = C_{16}H_{16}N_3ClO + 2HCl + NH_3 + H_2O,$$

vollzieht sich die Einwirkung von Butylchloralhydrat auf Phenylhydrazin. Analog den obigen Körpern und der Einwirkung von Crotonsäure auf Phenylhydrazin[1]) könnte auch hier ein Derivat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidons entstehen; da aber Körper dieser Klasse

[1]) Diese Berichte 25, Ref. 526.

basische, diejenigen des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidons auch saure Eigenschaften besitzen, so könnte die eine oder andere der Formeln:



dem Einwirkungsproducte zukommen. Dieselben ergeben, den Derivaten entsprechend, ein Hydroxyl, welches durch Chlor, oder dessen Wasserstoff durch Silber, Alkohol- und Säure-Radicale ersetzbar ist, während durch Benzoylchlorid gleichzeitig noch die beiden Wasserstoffatome der Imidogruppe ersetzt werden.

Lausanne, Laboratorium der Universität, im Mai 1898.

## 237. P. Walden: Ueber Autoracemisirung.

(Eingegangen am 2. Juni.)

In meinen vorangegangenen Mittheilungen[1]) ist wiederholt erwähnt worden, mit welcher Leichtigkeit die halogensubstituirten Bernsteinsäuren, Propionsäuren, Phenylessigsäuren und Isopropylphenylessigsäuren ihre Activität beim Erwärmen oder unter unerheblich geänderten Versuchsbedingungen vermindern, bezw. ganz einbüssen, so zeigt, um nur einen Fall herauszugreifen, der *d*-Brombernsteinsäurediisobutylester, frisch bereitet und nicht destillirt, eine Dichte $d_{\frac{20}{4\ vac}} = 1.2394$, und eine Drehung ($l = 1$ dcm): $\alpha_D = +\ 29.20^0$, also $[\alpha]_D = +\ 23.56^0$. Nach dem erstmaligen Fractioniren im verdünnten Luftraum ($b = 30$ mm) sank die Drehung, für $l = 1$ dcm, auf $\alpha_D = +\ 13.2^0$, um beim drittmaligen Fractioniren herabzugehen auf $\alpha_D = +\ 3^0$ (für $l = 1$ dcm), wobei die Dichte ebenfalls auf $d_{\frac{20}{4\ vac}} = 1.1726$ fiel. Es tritt also sehr leicht Inactivirung in Folge von Zersetzung der Substanz ein. Dass dem zu Folge das Studium dieser Körper ein sehr erschwertes und die Angaben über die physikalischen Eigenschaften oft sehr schwankend

[1]) Diese Berichte **26**, 210; **28**, 1287, 2766; **29**, 133; **30**, 3146.

sein mussten, bedarf keiner weiteren Ausführung. Im Laufe der Zeit bin ich jedoch noch einer anderen Erscheinung auf die Spur gekommen, welche ebenfalls dazu befähigt ist, die Daten der optischen Activität vollkommen zu verschieben; das Besondere dieses Phänomens besteht aber darin, dass keine Zersetzung des activen Individuums damit parallel geht, trotzdem die Drehungswerthe eine Veränderung, d. h. eine Abnahme aufweisen. Die nachstehenden Beispiele werden jene eigenartige Veränderung ohne Weiteres vor Augen führen.

1. *d*-Brombernsteinsäuredimethylester, $\begin{matrix} CHBr\,.\,COOCH_3 \\ CH_2\,.\,COOCH_3 \end{matrix}$.

I. Dieser Ester wurde im Mai 1895 von mir dargestellt und untersucht: seine Drehung im 50 mm-Rohr betrug damals $\alpha_D = +48.30^0$, als ich ihn jedoch (nach 3-jährigem Stehen in einer verschlossenen Glasflasche und geschützt vor directem Sonnenlicht) wiederum im Mai 1898 polarisirte, betrug die Drehung nur noch: $l = 50$ mm, $\alpha_D = +28^0$.

II. Eine andere Probe desselben Brom-Esters hatte im August 1894 folgende Werthe ergeben: beim erstmaligen Fractioniren, $l = 100$ mm, $\alpha_D = +79^0$, dagegen nach dem zweitmaligen Fractioniren[1]):

$l = 100$ mm, $\alpha_D = +76.50^0$,

$d_{\frac{20}{4}\,vac} = 1.5050$, $[\alpha]_D = +50.83^0$,

$n_D = 1.4618$.

Gef. C 32.25, H 4.13.
Ber. » 32.00, » 4.00.

Bei der Wiederholung der Untersuchung im Mai 1898 zeigte der geschützt aufbewahrte Ester folgende Eigenschaften:

Aeusserlich farblos und unverändert;

Drehung: $l = 100$ mm, $\alpha_D = +55^0$,

$d_{\frac{20}{4}\,vac} = 1.5026$, $[\alpha]_D = +36.6^0$,

$n_D = 1.4622$.

Gef. C 31.96, H 4.18.

Wie leicht zu ersehen ist, besitzt die Probe II in beiden Fällen dieselben Eigenschaften; die Elementaranalyse erweist die Reinheit des Esters und sein Unverändertsein, dagegen ist die specifische Drehung um ca. 28 pCt. geringer geworden.

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. 17, 260.

2. *d*-Brombernsteinsäurediäthylester,
$C_2H_5OOC.CHBr.CH_2.COOC_2H_5$.

Nach erfolgter Darstellung wies dieser Ester im September 1894 folgende Eigenschaften auf[1]):

Gef. C 37.72, H 5.16.
Ber. » 37.94, » 5.14.

$d_{\frac{20}{4}\,vac} = 1.3550$, $n_D = 1.4550$,

$l = 100$ mm, $\alpha_D = +55.50^0$, $[\alpha]_D = +40.96^0$.

Nach sorgfältigster Aufbewahrung im diffusen Licht zeigte die äusserlich unveränderte Substanz im Mai 1898 folgendes Verhalten:

Gef. C 37.99, H 5.35.

$d_{\frac{20}{4}\,vac} = 1.3548$, $n_D = 1.4552$,

$l = 100$ mm, $\alpha_D = +12.2^0$, $[\alpha]_D = +9.0^0$.

Dieser verminderte Drehungswerth blieb ungeändert, als der Ester (im Mai 1898) einer nochmaligen Fractionirung im Vacuum unterworfen wurde. Wiederum ersehen wir, dass im Laufe der 4 Jahre alle Eigenschaften sich erhalten haben, nur die Drehung hat eine Abnahme von etwa 77 pCt. erfahren.

3. *d*-Brombernsteinsäurediisopropylester.

Derselbe ergab im März 1894: für $l = 100$ mm, $\alpha_D = +1.2^0$, dagegen bei der Wiederholung im Mai 1888: $l = 100$ mm, $\alpha_D = \pm 0^0$.

Dass die constatirte Eigenschaft, beim andauernden Stehen die optische Activität zu vermindern oder ganz einzubüssen, bei demselben Säuretypus von der Natur der andern Componenten des Esters abhängt, ersieht man aus dem Beispiel.

4. *d*-Brombernsteinsäuredipropylester.

Im September 1894 betrug die Drehung:

$l = 100$ mm, $\alpha_D = +49.50^0$, $d_{\frac{20}{4}\,vac} = 1.3010$, $[\alpha]_D = +38.05^0$[2]),

im Mai 1898 für

$l = 100$ mm, $\alpha_D = +49.95^0$, $d_{\frac{20}{4}\,vac} = 1.3013$, $[\alpha]_D = +38.38^0$,

also sind beide Werthe praktisch identisch.

Parallel habe ich auch die chlorsubstituirten Bernsteinsäureester, sowie das active Ausgangsmaterial selbst, die Aepfelsäureester, studirt.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1291; Zeitschr. für phys. Chem. 17, 257.
[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 17, 254.

5. *d*-Chlorbernsteinsäuredimethylester,
$CH_3OOC . CHCl . CH_2 COOCH_3$.

Dieser Ester wies im September 1894:
für $l = 100$ mm, $\alpha_D = + 52.1^0$
auf, und bei der Wiederholung im Mai 1898:
für $l = 100$ mm, $\alpha_D = + 51.8^0$.

6. *d*-Chlorbernsteinsäurediisopropylester.
Im September 1894: $l = 100$ mm, $\alpha_D = + 26.6^0$,
im Mai 1898: $l = 100$ mm, $\alpha_D = + 26.5^0$.

7. Acetyläpfelsäuredimethylester,
$CH_3OOC . CH_2 . CH(O . COCH_3) . COOCH_3$.
Im September 1894: $l = 100$ mm, $\alpha_D = - 27^0$,
im Mai 1898: $l = 100$ mm, $\alpha_D = - 26.8^0$.

8. Isobutyryläpfelsäurediäthylester.
Im September 1894: $l = 100$ mm, $\alpha_D = - 23.5^0$,
im Mai 1898: $l = 100$ mm, $\alpha_D = - 23.7^0$.

Ein Blick auf die Zahlen überzeugt uns, dass die Ester 5 und 6, sowie 7 und 8, als einem andern Typus — gegenüber 1 bis 3 — angehörend, ein abweichendes Verhalten zeigen; man wird nicht fehl gehen, wenn man behauptet, dass diese Körper unter den gegebenen Bedingungen keine ausgesprochene Neigung zum Verlust ihrer Activität besitzen, während solches unzweideutig für die Individuen 1—3 hervortrat. Dass die erörterte Neigung jedoch nicht allein an Derivate der activen Brombernsteinsäure gebunden ist, sondern sich auch bei andern, activen, asymmetrischen Gebilden wiederfindet, beweisen die nachfolgenden Beispiele.

9. *d*-Brompropionsäureisobutylester, $CH_3 . CHBr . COOC_4H_9$.
Derselbe besass im April 1895 (für $l = 100$ mm) die Drehung:
$\alpha_D = + 4.50^0$, $d_{\frac{20}{4}\,\text{vac}} = 1.2675$, $[\alpha]_D = + 3.55^0$,
im Mai 1898 dagegen betrug dieselbe (für $l = 100$ mm):
$\alpha_D = + 0.1^0$, $[\alpha]_D = + 0.08^0$.

Dass auch bei diesem Typus das Chlorderivat sich anders verhält, als das Bromderivat, illustrirt das nachstehende Individuum:

10. *d*-Chlorpropionsäuremethylester, $CH_3 . CHCl . COOCH_3$.
Im September 1894 wurde die Drehung dieses Esters ermittelt, sie betrug:
$\alpha_D = + 21.9^0$ ($l = 100$ mm), $[\alpha]_D = \frac{21.9^0}{1.1520} = + 19.01^0$;
Die Wiederholung im Mai 1898 ergab für $l = 100$ mm:
$\alpha_D = + 21.70^0$, $[\alpha]_D = + 18.84^0$.

Einem anderen optischen Skelett gehören die folgenden Körper an:

11. *d*-Phenylbromessigsäuremethylester,
$C_6H_5 . CHBr . COOCH_3$.

Derselbe wies im Mai 1895 folgende Eigenschaften auf:

$l = 100\,mm$, $\alpha_D = +43.0^0$, $d\frac{20}{4\,vac} = 1.4421$, $[\alpha]_D = +29.82^0$;

hingegen ergab die Wiederholung im Mai 1898:

$\alpha_D = \pm 0^0$, $[\alpha]_D = \pm 0^0$.

12. *d*-Phenylbromessigsäureisobutylester,
$C_6H_5 . CHBr . COOC_4H_9$.

Die Untersuchung im April 1895 lieferte folgende Daten:

Gef. C 52.5, H 5.58.
Ber. » 53.1, » 5.54.

$$l = 100\,mm,\ \alpha_D = +12.6^0,\ [\alpha]_D = +\frac{12.6^0}{1.2892} = +9.77^0,$$
$$n_D = 1.5210.$$

Die Untersuchung im Mai 1898 führte zu folgenden Ergebnissen:

Gefunden C 52.4, H 5.47.

$$l = 100\,mm,\ \alpha_D = +6.0^0,\ [\alpha]_D = +\frac{6.0^0}{1.2892} = +4.66^0,$$
$$n_D = 1.5204.$$

13. *d*-Phenylbromessigsäure, $C_6H_5 . CHBr . COOH$.

Im Januar 1895 besass die Säure die folgende Drehung:
in Benzol: $c = 8.0$, $l = 200\,mm$, $\alpha_D = +7.27^0$, $[\alpha]_D = +45.4^0$.

Nachdem die Säure unberührt im verschlossenen Glasgefäss und im diffusen Tageslicht bis zum Mai 1898 gestanden hatte, wurde sie abermals in Benzollösung polarisirt:

$c = 6.5$, $l = 100\,mm$, $\alpha_D = \pm 0^0$, $[\alpha]_D = \pm 0^0$;

sie wurde in Benzol (ohne Erwärmen) gelöst, umkrystallisirt und auf's Neue polarisirt:

Benzol, $c = 6.0$, $l = 100\,mm$, $\alpha_D = \pm 0^0$, $[\alpha]_D = \pm 0^0$.

Während der Schmelzpunkt der Säure im Januar 1895 bei 74° lag schmolz die inactivirte Substanz bei 78—80°.

Dass auch bei diesem asymmetrischen Typus die Racemisirung vornehmlich sich an das Vorhandensein von Brom knüpft, wird durch die nachstehenden Ester klargelegt.

14. *d*-Phenylchloressigsäureäthylester,
$C_6H_5 . CHCl . COOC_2H_5$.

Die Drehung im April 1895 betrug, pro $l = 100\,mm$, $\alpha_D = +29.2^0$,
die Drehung im Mai 1898 betrug, pro $l = 100\,mm$, $\alpha_D = +28.1^0$.

15. *l*-Mandelsäureäthylester, $C_6H_5.CH(OH).COOC_2H_5$.

Im überschmolzenen Zustande drehte der Ester im Januar 1895,

$$l = 100\text{ mm},\ [\alpha]_D = -138.75^0,$$

im überschmolzenen Zustande drehte der Ester im Mai 1898,

$$l = 100\text{ mm},\ [\alpha]_D = -139^0.$$

16. Isovaleryl-*l*-mandelsäureäthylester,
$C_6H_5 . CH(O.COC_4H_9) . COOC_2H_5$.

Der Ester besass im Januar 1895 die Drehung:

$$l = 100\text{ mm},\ [\alpha]_D = -102.3^0,$$

der Ester besass im Mai 1898 die Drehung:

$$l = 50\text{ mm},\ [\alpha]_D = -50.9^0\ (\text{pro } 100\text{ mm } [\alpha]_D = -101.8^0).$$

Die mitgetheilten Zahlen erweisen folgende neue Thatsachen:

1. Es giebt active Verbindungen, vornehmlich Bromsubstitute der Bernsteinsäure, Propionsäure, Phenylessigsäure, welche bei andauerndem Stehen ihre ursprüngliche Activität erheblich vermindern, bezw. vollkommen einbüssen (vergl. Beispiele 1, 2, 3, 9, 11, 12, 13); hierbei ist es gleichgültig, ob dieselben den festen oder flüssigen Aggregatzustand besitzen.

2. Diese Abnahme der Einbusse der Activität vollzieht sich freiwillig und ohne Zersetzung des activen Individuums, da die Zusammensetzung, sowie die physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Dichte, Lichtbrechung) gewahrt bleiben.

3. Die partielle oder vollkommene Inactivität stellt eine bleibende Veränderung der Individuen dar, da weder Umfractioniren, noch Umkrystallisiren die modificirten Substanzen zu ihrem anfänglichen Drehungswerth führt.

4. Die Fähigkeit der Inactivirung ist gebunden sowohl an den Bau der Gruppen bei demselben Typus (vergl. 3 und 4), als auch an die Art der vier am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindlichen Gruppen; sie bleibt aus bei Hydroxykörpern, ist kaum erkennbar bei Chlorderivaten und tritt leicht auf bei Bromsubstituten.

Anfangs lag es nahe, das beobachtete Phänomen zur Klasse der Multirotation zu rechnen: auch bei den verschiedenartigsten Derivaten der Zuckergruppe lässt sich ja eine allmähliche Abnahme des Drehungswerthes constatiren. Jedoch ist dieser letztere Umstand auch der einzige, welcher zwischen beiden Erscheinungen besteht; während die multirotirenden Zucker im Allgemeinen nur eine Abnahme, kein Verschwinden der Activität erkennen lassen, erweisen die von mir studirten Typen ein unverkennbares Convergiren

der Drehungswerthe zur Null hin oder ein thatsächliches Aufhören der Activität. Während bei der »Mehrdrehung« die Körper mit der constanten verminderten Enddrehung nach dem Umkrystallisiren und frischem Auflösen wiederum den erhöhten Anfangswerth besitzen, bleibt bei meinem Phänomen trotz Umdestilliren und Umkrystallisiren der Nullwerth oder die geringe Drehung bestehen; andererseits zeigt auch die directe Messung, dass in den von mir studirten Fällen thatsächlich eine Inactivirung eingetreten ist, indem z. B. die vorher active *d*-Phenylbromessigsäure nach dem Verschwinden der Drehung auch in ihrem Schmelzpunkt sich verändert, d. h. der racemischen Säure sich genähert hat. Es bleibt daher nur übrig, eine Autoracemisirung, eine Selbstinactivirung bei jenen discutirten Körpern und Typen anzunehmen. In der Literatur findet sich ein Fall verzeichnet, der einigermaassen ein Analogon zu den von mir beobachteten Erscheinungen darstellt. Für das *d*-Limonenmonochlorhydrat, $C_{10}H_{17}Cl$, fand Wallach[1]), dass nach dem Aufbewahren während einiger Wochen eine Inactivirung eintrat. Dieses Phänomen wird jedoch erheblich complicirt durch eine damit parallel zu beachtende Polymerisation, indem der genannte Körper, statt des ursprünglichen Siedepunktes von 97—98° (bei 11—12 mm Druck), nach erfolgter Abnahme der Activität, erst bei 170° und noch höher (bei demselben Druck) siedete. Hingegen bieten die oben ausgeführten Fälle zahlreiche Beispiele für eine nur eindeutige Veränderung, indem alle Eigenschaften der Individuen erhalten bleiben und nur die Activität eine tiefgehende Veränderung erfährt.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das beobachtete Phänomen der Selbstinactivirung auch bei zahlreichen anderen Typen sich vorfinden dürfte; namentlich scheinen die Halogenverbindungen in Folge der Labilität des Chlors und Broms zu solchen intramolekularen Umlagerungen geeignet zu sein; ferner ist nicht ausgeschlossen, dass eine geringfügige Menge des abgespaltenen Halogenwasserstoffes als Katalysator die Reaction beeinflusst oder beherrscht.

Riga, Polytechnicum, 1. Juni 1898.

---

[1]) Ann. d. Chem. **270**, 190.

## 238. N. Menschutkin: Zur Kenntniss des Benzolrings.

(Eingegangen am 3. Juni.)

In meiner letzten Abhandlung »über den Einfluss der Seitenketten auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring«[1]) habe ich das Studium dieses Ringes angefangen. Zur weiteren Erforschung dieses Ringes werden wir in dieser Abhandlung das Entstehen desselben aus der offenen Kette, sowie den Einfluss des Benzolrings auf die Seitenketten in den aromatischen Verbindungen besprechen.

1. Das Entstehen des Benzolrings aus der offenen Kette umfasst zwei Fragen: 1. das Entstehen des sechsgliedrigen Ringes aus der offenen Kette, und 2. den Einfluss der Kohlenstoffbindung im Benzolringe auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Aniline.

Um das Entstehen eines sechsgliedrigen Ringes aus einer offenen Kette zu erforschen, sollten wir die Umsetzungsgeschwindigkeit irgend einer Reaction des Anilins vergleichen mit der des Hexamethylenamins und des $\alpha$-Hexylamins. Wir wählen das Amin des secundären Hexylalkohols, weil das Hexamethylenamin auch ein Amin eines secundären Alkohols ist, und weil wir nur in diesem Falle eine Analogie zwischen der Bildung des Hexamethylens mit derjenigen des Hexamethylenamins haben, wie es die folgenden Gleichungen veranschaulichen:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 = CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > CH_2 + H_2,$$

$$CH_3 . (NH_2)CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 = NH_2 . CH < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > CH_2 + H_2.$$

Mit den Hexylaminen habe ich keine Versuche anstellen können, sodass wir zur Lösung der aufgestellten Fragen uns der Pentylamine bedienen mussten, was wegen bewiesener[2]) Gleichheit der Constanten in den Reihen der Amine von gleicher Structur ohne nennenswerthen Fehler geschehen kann. In der folgenden Zusammenstellung wollen wir die Geschwindigkeitsconstanten der Einwirkung des Bromallyls auf $\alpha$-Pentylamin und Hexamethylenamin einerseits und $\alpha\beta$-Pentylamin und $\beta$-Methylhexamethylenamin andererseits vergleichen:

| | k | | k |
|---|---|---|---|
| $\alpha$-$H_2N . \underset{CH_3}{CH} . CH_2 . CH_2 . CH_3$ | 1189 | $\alpha\beta$-$H_2N . \underset{CH_3}{CH} . \underset{CH_3}{CH} . CH_3$ | 586 |
| $H_2N . CH < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > CH_2$ | 1309 | $H_2N . CH < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . \underset{CH_3}{CH} \end{matrix} > CH_2$ | 884 |

[1]) Diese Berichte 30, 2966.

[2]) Diese Berichte 30, 2775.

Ohne auf eine allseitige Besprechung der Geschwindigkeitsconstanten der Hexamethylenamine einzugehen, was in einer besonderen Abhandlung geschehen wird, wollen wir hier nur die Aufmerksamkeit auf den Punkt lenken, dass in den beiden angeführten Fällen die Bildung des sechsgliedrigen Ringes aus der offenen Kette mit derselben einfachen Bindung der Kohlenstoffatome ohne Geschwindigkeitsverlust erfolgt, obgleich zur Bewerkstelligung der Ringbildung eine neue einfache Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen zu Stande kommen muss. Bei der Bildung der offenen Ketten kommt dergleichen niemals vor. Es wäre vielleicht richtiger anzunehmen, dass zwischen offenen und geschlossenen Ketten mit derselben Kohlenstoffatomenzahl und gleicher Bindung, eine nahe Beziehung, wie man beim Vergleich der Structurformeln anzunehmen gewohnt ist, nicht besteht, was den nicht leichten Uebergang einer offenen in eine geschlossene Kette erklärt. Diese Frage, als nicht spruchreif, möchte ich einstweilen nicht näher erörtern.

Wir gehen jetzt zur Untersuchung des Einflusses der Bindung der Kohlenstoffatome im Benzolring auf die Geschwindigkeitsconstanten der Aniline über und müssen vorläufig die Annahme machen, dass gleiche Bindungen einen gleichen Einfluss in offenen wie in geschlossenen Ketten ausüben, um einen Einblick in die bei den Anilinen zu erwartenden Geschwindigkeitsänderungen zu ermöglichen. Nimmt man die Kekulé'sche Benzolformel mit drei doppelten Bindungen an, so sieht man bei dem Vergleich des Propylamins mit dem Allylamin, wie stark die doppelte Bindung die Geschwindigkeitsconstante herabdrücken muss:

| | k |
|---|---|
| Propylamin, $H_2N.CH_2.CH_2.CH_3$ | 3783 |
| Allylamin, $H_2N.CH_2.CH:CH_2$ | 1903 |

Nimmt man mit Claus an, dass im Benzol jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen durch einfache Bindungen verbunden ist, so muss auch in diesem Falle, nach den Erfahrungen über Geschwindigkeitsconstanten aliphatischer Amine zu schliessen, die Geschwindigkeit der Aniline sehr klein sein, da die Constante des

$\alpha\alpha$-Pentylamins, $H_2N.\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}.CH_2.CH_3$

nur 270 beträgt.

Aus dem oben Gesagten folgt, dass doppelte Bindungen, wie auch Diagonalbindungen, die Umsetzungsgeschwindigkeit der Aniline sehr herabdrücken müssen. Dazu kommt noch ein Factor, der in derselben Richtung seinen Einfluss ausübt, nämlich die tertiäre Natur

des Anilins, verglichen mit der des Hexamethylenamins, des Amins eines secundären Alkohols.

| | | k |
|---|---|---|
| Hexamethylenamin, | $H_2N.CH<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2$ | 1309 |
| Anilin, | $H_2N.C<\begin{matrix}CH.CH\\CH:CH\end{matrix}>CH$ | 68 |

Wir sehen, wie stark der Benzolring von einer offenen aliphatischen Kette sich unterscheidet. Diese Unterschiede erklären auch den verschiedenen Einfluss, welchen die Seitenketten in den aliphatischen Ketten einerseits, im Benzolring andererseits ausüben. In der offenen Kette normaler Structur drückt der Eintritt der Seitenkette die Umsetzungsgeschwindigkeit herunter, wohingegen in der geschlossenen Kette des Benzolrings der Einfluss der Seitenketten verschiedenartig — in den in meiner letzten Abhandlung ermittelten zwei Typen der Geschwindigkeitsvertheilung — sich äussert. Auch durch folgendes Merkmal unterscheiden sich die Aniline (die Amidogruppe am Kohlenstoffatom des Benzolrings enthaltend) scharf von Aminen (die Amidogruppe an offener Kette enthaltend). Bei den aliphatischen Aminen ist, wie bereits in früheren Abhandlungen berichtet war[1]), die bei der Einwirkung von Methylbromid ermittelte Constante mehrmals grösser als diejenige, welche bei der Einwirkung von Allylbromid auf dasselbe Amin erhalten war. Bei den Anilinen finden wir eine Umkehrung dieser Verhältnisse, wie es die folgende Zusammenstellung zeigt.

| | k | |
|---|---|---|
| | Einwirkung von $C_3H_5Br$ | Einwirkung von $CH_3Br$ |
| Anilin | 68 | 24 |
| Methylanilin | 504 | 179 |
| Orthotoluidin | 54 | 13 |
| Metatoluidin | 445 | 86 |
| Paratoluidin | 96 | 52 |
| *v*-Orthoxylidin | 400 | 51 |
| *as*-Metaxylidin | 235 | 30 |
| Pseudocumidin | 174 | 46 |

Bei allen untersuchten Anilinen ohne Ausnahme ist die bei der Einwirkung von Methylbromid ermittelte Constante einige Mal kleiner, als diejenige bei der Einwirkung von Allylbromid. Dieses Verhalten ist ein charakterisches Merkmal des Benzolringes in den Anilinen. Die combinirte Einwirkung des Methyl- und Allyl-Bromids stellt eine Methode zur Unterscheidung der Aniline von den Aminen dar.

Die Eigenschaften der aromatischen Verbindungen setzen sich zusammen aus denen, die dem Benzolkern und denen, die den Seiten-

[1]) Diese Berichte 28, 1400 und 30, 2779.

ketten entsprechen. Wir haben unsere Methode zum Studium des Benzolkerns, sowie des Einflusses der Seitenketten auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit in demselben schon angewendet; es erübrigt uns noch, den Einfluss des Benzolkerns auf die Seitenkette aufzuklären.

2. Geschwindigkeitsconstanten der aromatischen Amine[1]) bei der Einwirkung des Allylbromids waren für folgende Fälle ermittelt:

| | | k |
|---|---|---|
| Benzylamin, | $H_2N . CH_2 . C_6H_5$ | 997 |
| α-Phenyläthylamin, | $H_2N . \underset{\cdot}{C}H(CH_3) . C_6H_5$ | 750 |
| ω-Mesitylamin, | $H_2N . CH_2 . C_6H_3(\overset{(3.5)}{CH_3})_2$ | 1718 |

Diese Constanten müssen einzeln besprochen werden.

Benzylamin. Zunächst wollen wir die Constante dieses Amins der Grösse nach mit den Constanten der Toluidine vergleichen, um zu sehen, ob die absolute Grösse der Constanten der aromatischen Amine zur Charakteristik der Stellung der Amidogruppe in der Seitenkette verwendet werden kann.

| | k |
|---|---|
| Orthotoluidin . . . . . | 54 |
| Metatoluidin . . . . . | 445 |
| Paratoluidin . . . . . | 96 |
| Benzylamin . . . . . | 997 |

Wir sehen, dass das Benzylamin eine viel grössere Geschwindigkeitsconstante aufweist, als die Toluidine; die Grösse der Constante kann somit auch als ein Unterscheidungsmerkmal der aromatischen Amine von den Anilinen dienen. Wenn wir andererseits den Einfluss des Benzolkerns auf die Grösse der Constante der Amine mit der Amidogruppe in der offenen Kette vergleichen, so kommt dem Benzylamin die Stelle unter den Pentylaminen zu, neben dem ββ-Pentylamin, $H_2N . CH_2 . C(CH_3)_3$, dem Amin des primären Alkohols mit dem tertiären Butyl.

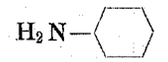
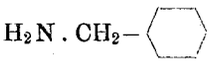
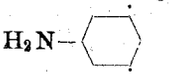
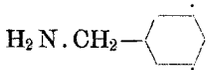
| | k |
|---|---|
| Benzylamin . . . . . | 997 |
| ββ-Pentylamin . . . . | 791 |

α-Phenyläthylamin. Die Geschwindigkeitsconstante dieses Amins ist 750. Im Vergleich mit der Constante des Benzylamins, sehen wir, dass der Eintritt der Seitenkette in die offene Kette des α-Phenyläthylamins, $H_2N . \underset{\cdot}{C}H(CH_3) . C_6H_5$, eine Erniedrigung der Ge-

[1]) Als »aromatische Amine« werden hier und im Folgenden diejenigen Basen der aromatischen Reihe bezeichnet, welche, im Gegensatz zu den »Anilinen«, die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten.

schwindigkeitsconstante bewirkt hat. Aliphatische Seitenketten am Benzolring haben, wie zu erwarten war, die nämlichen Eigenschaften wie die offenen aliphatischen Ketten.

ω-Mesitylamin, $H_2N.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$, zeigt uns die höchste Constante 1718 bei den untersuchten Aminen. Eine solche Vergrösserung der Constante, im Vergleich mit dem Benzylamin, ist auf die Einführung der beiden Methylgruppen in den Benzolring zurückzuführen. Wie wir in der vorhergehenden Abhandlung gesehen haben, üben die Seitenketten am Benzolring einen grossen Einfluss auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit in demselben aus. Im ω-Mesitylamin sind zwei Methylgruppen in der Meta-Stellung zur Seitenkette $H_2N.CH_2$. und bewirken, wie in dem ebenso gebauten Xylidin, eine Zunahme der Geschwindigkeit, verglichen mit der des Benzylamins einerseits und mit der des Anilins andererseits:

| | k | | k |
|---|---|---|---|
|  | 68 |  | 997 |
|  | 209 |  | 1718 |

Leider fehlte es mir an solchen aromatischen Aminen, bei welchen ich im Stande wäre zu prüfen, ob bei der entsprechenden Aenderung der Lage der Seitenketten im Benzolring, auch die Geschwindigkeitsconstanten der aromatischen Amine sich in die beiden Typen der Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit einreihen liessen.

Die für die aromatischen Amine ermittelten Constanten zeigen, dass in ihnen die offene aliphatische Seitenkette, sowie der Benzolring, ihre Eigenschaften nicht einbüssen. Welcher von diesen beiden Factoren in den Eigenschaften der aromatischen Amine mehr in den Vordergrund zu stehen kommt, sieht man aus dem folgenden Versuch.

Weiter oben haben wir gesehen, dass der Benzolring in den Anilinen und die offene Kette in den aliphatischen Aminen sich dadurch unterscheiden, dass bei der Einwirkung von Methylbromid im ersten Falle (bei den Anilinen) kleinere Constanten, im zweiten Falle grössere Constanten, im Vergleich mit denen mit Allylbromid gemessenen, erhalten werden. Diese Methode der combinirten Wirkung des Methyl- und Allyl-Bromids gab bei den aromatischen Aminen folgendes Resultat:

| | k | |
|---|---|---|
| | Einw. von $C_3H_5Br$ | Einw. von $CH_3Br$ |
| Benzylamin . . . | 997 | 2722 |
| ω-Mesitylamin . . | 1718 | 4565 |

Der Versuch entscheidet, dass die aromatischen Amine sich von den Anilinen unterscheiden und sich den aliphatischen Aminen an die Seite stellen. In diesen Verbindungen treten nicht die Eigenschaften des Benzolrings, sondern die der offenen Kette in den Vordergrund. Und wirklich unterscheiden sich die aromatischen Amine von den Anilinen durch starke alkalische Reaction gegenüber Indicatoren, ferner dadurch, dass ihre Salze mit Säuren durch Wasser nicht hydrolytisch zersetzt werden, wie die der Aniline; es muss daher die Einwirkung der Alkylbromide, nach der bei den aliphatischen Aminen befolgten Methode, durch Titration mit Silberlösung, verfolgt werden. Die Verschiedenheit im Verhalten der Aniline und aromatischen Amine kann somit durch die Grösse der entsprechenden Constante gemessen werden.

Aehnliche Beziehungen wie die, welche zwischen den Anilinen und aromatischen Aminen vorwalten, habe ich schon längst bei der Esterification der Phenole, verglichen mit der der aromatischen Alkohole, sowie bei der Esterification und Amidirung der aromatischen Säuren, mit der Carboxylgruppe am Kohlenstoff des Kerns, verglichen mit der Esterification derjenigen aromatischen Säuren, welche die Carboxylgruppe in der Seitenkette enthalten, angetroffen. Bei allen diesen Verbindungen unterscheidet sich stark der Benzolring von der offenen Seitenkette. Vergleichen wir die Esterificationsdaten der Phenole und der aromatischen Alkohole (essigsaure Systeme bei 154°), so sehen wir nicht nur den oben angeführten Unterschied zwischen dem Kern und der Seitenkette, sondern in der letzteren können wir auch die Stellung der Hydroxylgruppe, wie es bei den primären und secundären Alkoholen der Fall ist, sehr gut unterscheiden. Zur Präcisirung dieser Verhältnisse geben wir auch die Esterificirungsdaten des Aethyl- und Isopropyl-Alkohols.

| | Geschwindigkeit d. ersten Stde. | Grenze |
|---|---|---|
| Phenol . . . . . | 1.45 pCt. | 8.64 pCt. |
| Thymol . . . . . | 0.52 » | 9.46 » |
| Benzylalkohol . . . . | 38.64 » | 60.75 » |
| Diphenylcarbinol . . . | 21.99 » | — » |
| Aethylalkohol . . . . | 46.95 » | 66.57 » |
| Dimethylcarbinol . . . | 26.53 » | 60.52 » |

Das Verhalten der oben erwähnten aromatischen Säuren ist vollkommen analog. Die Säuren mit dem Carboxyl am Kohlenstoffatom des Ringes esterificiren sich höchst langsam in Isobutylsystemen bei 154° und geben minimale Mengen der Amide, beim Erwärmen ihrer Ammoniumsalze auf 155°. Ist die Carboxylgruppe der aromatischen Säure in der Seitenkette, so esterificiren sich solche Säuren recht rasch und geben Amide bei 155°, gerade so, wie es die aliphatischen Säuren thun.

| | Esterification (Isobutylsysteme bei 153°) Geschwindigkeit d. ersten Stde. | Amidirung (Ammoniumsalze bei 154°) Geschwindigkeit d. ersten Stde. |
|---|---|---|
| Benzoësäure, $C_6H_5 . COOH$ . . . . . | 8.62 pCt. | 0.75 pCt. |
| Anissäure, $C_6H_4(O.CH_3) . COOH$ . . . | 5.31 » | 3.8 » |
| Phenylessigsäure, $C_6H_5 . CH_2 . COOH$ . . | 48.82 » | 36.4 » |
| Phenylpropionsäure, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . COOH$ | 40.26 » | — » |
| Essigsäure, $CH_3 . COOH$ . . . . . | 44.36 » | 50.90 » |

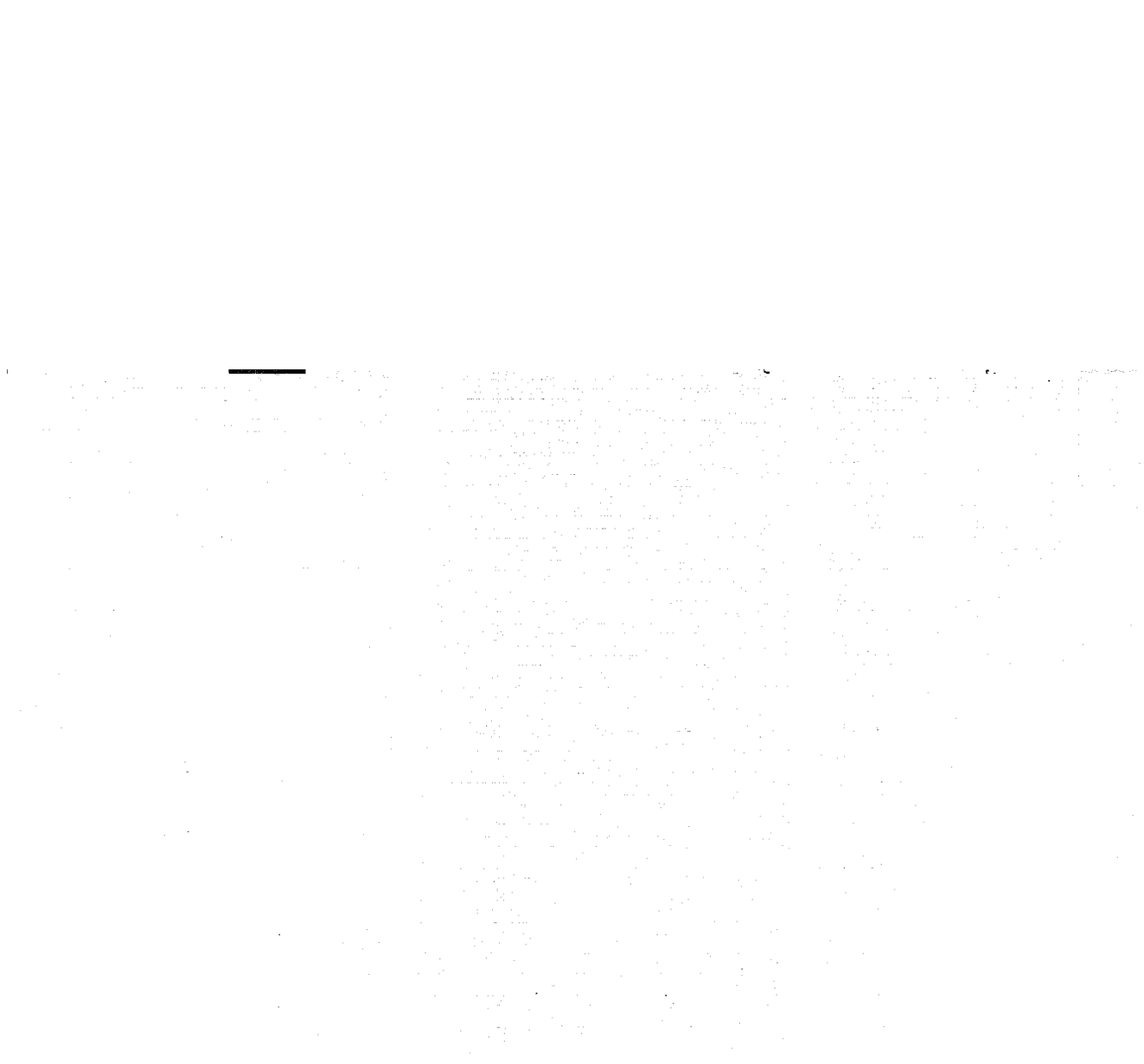
Der Unterschied des Benzolkerns und der offenen Seitenkette giebt sich in scharfer Weise kund. Ich habe diese älteren Daten in der Absicht angeführt, um einerseits den ganz allgemeinen Charakter des Einflusses des Benzolkerns und der offenen Seitenkette auf die Eigenschaften der aromatischen Verbindungen zu zeigen, andererseits scheinen mir diese Verhältnisse nicht genug bekannt zu sein; so kam es, dass das grössere Esterificirungsvermögen der Phenylessigsäure von V. Meyer und seinen Mitarbeitern zwanzig Jahre nach meiner Untersuchung gleichsam noch ein Mal entdeckt wurde. Bei den Besprechungen, zu denen dieses Verhalten der Phenylessigsäure Anlass gab, fand ich damals aber nicht die oben angeführte Erklärung für diese Eigenschaft, welche in der verschiedenen Structur dieser Säure, verglichen z. B. mit der der Benzoësäure, und in dem verschiedenen Einfluss des Benzolrings und der offenen Seitenkette begründet ist. Diese Bedingung ist aber eine nothwendige und hinreichende zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen.

Diese Abhandlung schliesst einstweilen die Untersuchung der aromatischen Benzolverbindungen, und ich gedenke dieselbe experimentelle Methode zur Untersuchung anderer Ringsysteme, carbocyclischer wie heterocyclischer, zu verwenden, in den Richtungen, die durch meine letzten Abhandlungen angedeutet sind.

## Berichtigung.

Jahrgang 31, Heft 8, S. 1253, Z. 19 v. o. lies: »entwickelt sie **nicht** violetrothe Dämpfe« statt »entwickelt sie violetrothe Dämpfe.«

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.



# Sitzung vom 13. Juni 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende erinnert daran, dass seit der letzten Sitzung der englische Chemiker und Staatsmann

## SIR LYON PLAYFAIR

gestorben ist, und bittet die Versammlung, der Sympathie für den Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen Ausdruck zu geben.

Die Versammlung folgt dieser Aufforderung.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Lange, O., Brunner, J., } München;
Doctor, G., Bleier, L., Quasig, R., } Breslau;
Jorre, Dr. F., Dresden;
North, H. A., New-Haven.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Theel, Dr. Walter, Klopstockstr. 37 II, Berlin NW. (durch P. Kersting und J. Pinnow);

Goebel, Dr. E., Director der Realanstalt am Donnersberg bei Marnheim (Pfalz) (durch O. Hecht und W. Wislicenus);

Strecker, Wilhelm, Bienenstr. 12, Heidelberg (durch E. Knoevenagel und H. Erb);

Bauer, Rudolf, Dachauerstr. 12 III, München (durch A. Einhorn und W. Koenigs);

Kemnitz, Paul, Trägerstr. 11, Henkel, Fritz, Wohrenterstr. 32 } Rostock (durch A. Michaelis und F. Kunckell);

Siebert, Dr. O., Schlangenweg 5, Cassel (durch R. Schenck und Th. Zincke).

---

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; hggbn. v. F. B. Ahrens. III. Bd., Heft 4: Ed. Donath & K. Pollak, Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffs und seiner anorganischen Verbindungen. Stuttgart 1898.

929. Poulenc, Camille, Les nouveautés chimiques pour 1898. Paris 1898.

930. Pick, S., Die künstlichen Düngemittel. 3. Aufl. Wien, Pest, Leipzig 1898.

931. Roscoe-Schorlemmer's Kurzes Lehrbuch der Chemie. Von H. E. Roscoe und Alexander Classen. 11. Aufl. Braunschweig 1898.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: A. Pinner.

# Mittheilungen.

## 239. J. H. Aberson: Die Aepfelsäure der Crassulaceen.

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. April von Hrn. J. H. van't Hoff.)

### 1. Historisches.

Nach der Entdeckung der Aepfelsäure durch Scheele untersuchte Braconnot[1]) eine Säure, welche er aus Hauswurz (Sempervivum) bereitete. Aus der Untersuchung der Salze und aus dem Verhalten der Säure beim Erhitzen schloss er auf die Identität mit der Vogelbeerensäure.

Adolph Mayer[2]) untersuchte die Assimilation verschiedener Pflanzen und fand, dass die Crassulaceen (wozu auch Sempervivum gehört) sich abweichend verhalten. Zur Erklärung dieser Thatsache zieht er die in diesen Pflanzen vorkommende Säure heran. Er glaubt aus seiner Untersuchung schliessen zu können, dass die Säure zwar gleiche Zusammensetzung hat, wie Aepfelsäure, jedoch in den Salzen und als solche Verschiedenheit aufweist, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

[1]) Annales de chimie et de physique [2] 8, 149.

[2]) Landwirthschaftliche Versuchsstationen 1878, 298.

| Gewöhnliche Aepfelsäure. | Crassulaceensäure [1]. |
|---|---|
| Das neutrale Calciumsalz. | |
| Scheidet sich in der Siedehitze krystallinisch ab. | Amorpher Niederschlag, der sich beim Abkühlen löst. |
| Das saure Calciumsalz. | |
| Krystallisirt leicht. | Niemals krystallinisch erhalten. |
| Freie Säure. | |
| Ist krystallinisch zu erhalten. | Krystallisirt unter gleichen Umständen nicht. |
| Polarisirt nach links. | Polarisirt nach rechts. |

Einige Jahre später untersuchte E. Schmidt [2]) ebenfalls die Säure. Er findet, dass dieselbe das Licht nach links dreht, und dass sie beim Erhitzen keine Fumar- und Maleïn-Säure bildet, wie Braconnot angiebt. Als merkwürdige Thatsache giebt er an, das das saure Calciumsalz aus Dunkelpflanzen wohl, aus Lichtpflanzen nicht krystallisirt. Mit Mayer hält E. Schmidt die Säure für ein Isomeres der gewöhnlichen Aepfelsäure, ohne jedoch diese Isomerie näher zu begründen.

E. Aubert [3]) hält die Crassulaceënsäure für gewöhnliche Aepfelsäure. Er stützt seine Behauptung auf eine qualitative Untersuchung (Methode von Dragendorff).

Die vielen Widersprüche und die Möglichkeit, eine Isomerie bei der Aepfelsäure sicher zu stellen, veranlassten mich, eine neue Untersuchung der Säure vorzunehmen.

## 2. Experimenteller Theil.

### A. Die Säure, ihre Salze, Ester und das Amid.

Die Säure. Für die Darstellung der Säure wurden folgende Crassulaceen angewendet:

I. Bryophyllum calycinum.
II. Echeveria secunda glauca.
III. Cotyledon.
IV. Sempervivum tectorium.
V. Sedum purpurescens.
VI. Sedum are.

No. I [4]) enthält die grösste Quantität, aber die Pflanze ist nur im Treibkasten zu ziehen. No. II und V habe ich am meisten für die

[1]) Aus Bryophyllum colycinum, einer Fettpflanze.
[2]) Archiv f. Pharmacie [3], **24**, 535.
[3]) Revue générale de botanique **1890**, 369.
[4]) 15 kg Blätter lieferten ± 35 g Säure.

Bereitung der Säure angewendet, da die Pflanzen beim Gärtner leicht zu haben sind. Jede Crassula-Art liefert die gleiche Säure.

Für die Darstellung der Säure wurden die Pflanzen mit Wasser ausgekocht und nach Abkühlung die Masse ausgepresst; die Reste wurden dann noch zweimal ausgekocht und gepresst. Nach Absetzung von Sand und Pflanzentheilchen wird die Flüssigkeit eingeengt und, nach Filtration, mit Bleiessig im geringen Ueberschuss vermischt. Der Niederschlag wird auf einem Saugfilter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Das Bleisalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die filtrirte Flüssigkeit zu einem dicken Syrup eingedampft. Der Syrup wird mit absolutem Alkohol gekocht; die Aepfelsäure löst sich, während eine pectinartige Substanz ungelöst bleibt. Nach Verdampfung des Alkohols wird die Säure in Wasser gelöst und mit Kalkwasser versetzt zur Entfernung von Spuren Oxalsäure. Das Filtrat von Calciumoxalat wird mit Kalkmilch neutralisirt, das Calciumsalz mit Alkohol präcipitirt. Die wässrige Lösung des Calciumsalzes wird dann mit Bleiacetat gemischt; das Bleisalz abfiltrirt, gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. In den meisten Fällen ist das Filtrat vom Schwefelblei ganz farblos; andernfalls wird die Umsetzung in Bleisalz noch einmal wiederholt. Nach Einengen des Filtrats bildet die Säure einen farblosen Syrup, der, bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, die Zusammensetzung (CHO) zeigt:

Ber. C 41.4, H 3.5.
Gef. » 42.8, 41.6, » 3.8, 3.7.

Die Zusammensetzung der Crassulaceensäure stimmt also vollständig mit derjenigen der Fumar- oder Maleïn-Säure überein. Sie stellt jedoch, wie aus den nachfolgenden Analysen der Salze hervorgeht, das Anhydrid, wahrscheinlich $C_8H_8O_8$, der eigentlichen Säure, deren Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ entspricht, dar.

Das saure Calciumsalz. Braconnot giebt an, dass er das saure Calciumsalz der Crassulaceen-Aepfelsäure erhalten habe, wenn er den Pflanzensaft mit Schwefelsäure versetzte und vom abgeschiedenen Gyps filtrirte, wonach das Salz neben Gyps auskrystallisirt.

Ich habe durch Alkohol präcipitirtes Calciummalat in heisser Salpetersäure gelöst. Nach dem Erkalten waren keine Krystalle ausgeschieden, beim Verdunsten trocknete die Masse firnissartig ein. — Nur einmal erhielt ich schöne Krystalle beim Verdunsten über Schwefelsäure im Exsiccator.

Prof. Schröder van der Kolk und Dr. Steger hatten die Güte, die krystallographische Untersuchung auszuführen. Die Krystalle waren optisch isotrop und zeigten die Form des regulären Octaëders (Kantenwinkel 109° 1'30" und 109° 13'30" resp. 71° 12'13" und 70° 25').

Nach Hagen[1]) sind die Krystalle des gewöhnlichen Calciumbimalats rhombische Octaëder.

Eine Elementaranalyse, mit Bleichromat, und eine Kalkbestimmung wiesen auf $(C_4H_5O_5)_2Ca \cdot 6H_2O$:

Ber. C 23.2, H 5.3, Ca 9.7.
Gef. » 23, » 5.6, » 9.8.

Das Baryumsalz. Eine Lösung des normalen Baryumsalzes war während etwa eines halben Jahres im Exiccator stehen geblieben. Schöne Nädelchen hatten sich gebildet, die bei 110° kein Wasser verlieren und der Formel $C_4H_4O_5Ba$ entsprechen:

Ber. C 17.8, H 1.5, Ba 50.9.
Gef. » 17.9, » 1.6, » 51.0.

Das gewöhnliche Baryummalat enthält dagegen ein Molekül Krystallwasser.

Das Silbersalz. Mit Kali neutralisirt, liefert die Säure beim Versetzen mit Silbernitrat ein amorphes Silbersalz. E. Schmidt fand darin 5 Moleküle Krystallwasser. Nach Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether entsprach meinem Präparate dagegen die Zusammensetzung $C_4H_4O_5Ag_2$:

Ber. C 13.8, H 1.2, Ag 62.0.
Gef. » 13.8, 13.6, 13.9, » 1.1, 1.2, 1.2, » 62.1, 62.4, 63.2.

Das Bleisalz. Braconnot giebt an, dass das Bleisalz leicht krystallisirt. Etwa 20 g Säure wurden also in 500 ccm Wasser gelöst, bei etwa 80° mit einer concentrirten Lösung von Bleiacetat im geringen Ueberschuss vermischt und der gebildete Niederschlag abfiltrirt. Nach einem Tage setzen sich an den Wänden des Gefässes schöne seideglänzende Blättchen und Nadeln ab. Die Analyse dieser Krystalle stimmt vollständig mit den Zahlen für $C_4H_4O_5Pb \cdot 3H_2O$ überein:

0.74 g krystallisirtes Bleisalz verloren bei 110° 0.0965 g Wasser oder 13.1 pCt. (berechnet 13.7 pCt.).

Die Analyse des wasserfreien Salzes stimmt auf $C_4H_4O_5Pb$:

Ber. C 14.2, H 1.2, Pb 61.1.
Gef. » 14.8, » 1.2, » 61.0.

Die Salze weisen mithin auf eine Säure der Zusammensetzung $C_4H_6O_5$, der Aepfelsäure also, sind jedoch von den gewöhnlichen Malaten verschieden; es wurde auch vergeblich versucht, ein bei der gewöhnlichen Aepfelsäure so gut krystallisirendes saures Ammoniumsalz zu erhalten.

Der Methylester. 30 g bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Säure wurden in wasserfreiem Methylalkohol gelöst und nach der Methode von Anschütz[2]) esterificirt. Nach Verdampfung vom

[1]) Ann. d. Chem. 38, 1841.
[2]) Diese Berichte 13, 1176 (1880).

grössten Theil des Alkohols wird die Lösung in Eiswasser ausgegossen und mit Aether extrahirt, die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdunstet. Nach Entfernung des Methylalkohols bei 85° und 25 mm Druck, blieben im Destillationskolben 20 g eines gelb gefärbten Oels zurück.

Bei 100° (Paraffinbad 140°) sublimiren prächtige Nadeln im Halse des Destillationskolbens. Die ganze Quantität war nur 0.141 g. Diese Nädelchen schmelzen bei 102°; durch Verseifung mit Kalilauge erhält man durch Ansäuern mit Salzsäure leicht die Krystalle von Fumarsäure, welche nicht schmelzen, aber sich bei 200° verflüchtigen; ihre Lösung gab mit Silbernitrat einen Niederschlag; Brom wurde addirt. Diese Reactionen zeigen mit Bestimmtheit Fumarsäure an.

Nach Entfernung der Krystalle wurde stärker erhitzt. Bei 161° (Paraffinbad 190°, Druck 24 mm) destillirte ein gelbes Oel (8 g). Nachher stieg das Thermometer schnell auf 200°. Das gelbe, bei 161° destillirende Oel wurde fractionirt, die bei 162° und 25 mm Druck übergehende Fraction entsprach der Formel $C_4H_4O_5(CH_3)_2$:

Ber. C 44.4, H 6.2.
Gef. » 44.0, » 6.4.

Es ist der Dimethylester der Crassulaceen-Aepfelsäure.

Das Amid. 3.3 g des obigen Esters wurden, in Alkohol gelöst, mit Ammoniak gesättigt und zugeschmolzen im Wasserbade erhitzt. Nach drei Wochen hatten sich 3 g Krystalle gebildet, der Zusammensetzung $C_4H_4O_3(NH_2)_2$.

Ber. C 36.4, H 6.1, N 21.2.
Gef. » 36.2, » 6.1, » 21.2.

Das Amid ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und schmilzt unscharf zwischen 174 und 178° unter Braunfärbung.

### B. Die Molekulargewichtsbestimmung.

Da die bis dahin erwähnten Resultate noch die Möglichkeit einer doppelten Molekulargrösse, also $(C_4H_6O_5)_2$ zulassen, wurde das Molekulargewicht der Säure im Beckmann'schen Apparat bestimmt:

16.318 g Wasser wurden eingewogen, der Gefrierpunkt bestimmt, und danach 1.6952 g einer Säurelösung zugesetzt, wovon 2.7216 g durch 82.56 ccm $^1/_{10}$ n-Baryt gesättigt wurden und deshalb 0.0067 × 82.56 = 0.55315 g Aepfelsäure enthielten [1]). Die Gefrierpunktsbestimmung lieferte folgendes Resultat:

[1]) Dass unter diesen Umständen eine der Formel $C_4H_4M_2O_5$ entsprechende Basenmenge verbraucht wird, geht aus der Zusammensetzung des in derselben Weise, durch Sättigung, erhaltenen Natriumsalzes, $C_4H_4Na_2O_5$, hervor:

Ber. C 27.0, H 2.3, Na 25.8.
Gef. » 27.1, » 2.5, » 25.9, 25.6.

| Säurelösung | pCt. Säure (p) | $\Delta t$ | $M = \frac{18.7\,p}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|
| 1.6952 = 1.3507 Wasser + 0.3445 Säure | 1.95 | 0.265 | 138. |
| 3.4202 = 2.7251 » + 0.6951 » | 3.65 | 0.47 | 145. |
| 7.3143 = 5.8277 » + 1.4866 » | 6.71 | 0.85 | 147. |

Das gefundene Molekulargewicht ist etwas höher, als das für $C_4H_6O_5$ ohne elektrolytische Spaltung berechnete (134), was dem Vorhandensein einer geringen Menge des Anhydrides, $C_8H_8O_8$, entsprechen kann. Auch die beobachtete, etwas geringe specifische Drehung (9.2° statt 9.8°) macht, wie später erhellen wird, diese Anwesenheit wahrscheinlich.

Diese Molekulargewichtsbestimmung fand eine willkommene Bestätigung in der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumsalzes, welche die Säure als zweibasisch herausstellt, während bei Annahme der doppelten Formel auf vierbasisch zu schliessen wäre.

Dr. E. Cohen in Amsterdam hatte die Güte, die Leitfähigkeitsbestimmung auszuführen, für welche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Bekanntlich muss für die Bestimmung der Basicität eine $^1/_{32}$ äq. normale und $^1/_{1024}$ äq. normale Lösung untersucht werden.

Für die $^1/_{32}$ äq. normale Lösung wäre $\frac{1}{2} \times \frac{1}{32} \times \frac{178.14}{10}\,g = 0.2783\,g$ Natriumsalz pro 100 ccm Lösung abzuwägen. Wegen der grossen Hygroskopicität wurde das Salz in ein trocknes Röhrchen übergeführt und so 0.2876 g abgewogen.

Für die $^1/_{32}$ normale Lösung wurde diese Substanzmenge auf $\frac{0.2876}{0.2783} \times 100 = 103.34$ ccm gebracht, nachdem das Kölbchen im Thermostat die Temperatur angenommen hatte.

Für die Bereitung der $^1/_{1024}$ äq. normalen Lösung wurden 25 ccm der $^1/_{32}$ äq. Lösung in einen 800 ccm Kolben gebracht und im Thermostaten zum Theilstrich angefüllt. Die Leitfähigkeitsmessung geschah nach der Methode von Kohlrausch. Die $^1/_{32}$ äq. normale Lösung lieferte $\mu_{32} = 79.98$. Die $^1/_{1024}$ äq. normale, unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit des benutzten Wassers, $\mu_{1024} = q8,84$.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich:

$$\frac{\mu_{1024} - \mu_{32}}{9.5} = \frac{q8,84 - 79.98}{9.5} = 1.98.$$

Nach Ostwald entspricht die so erhaltene Zahl der Basicität, welche also im vorliegenden Falle gleich 2 ist und auf die einfache Formel $C_4H_6O_5$ hinweist.

### C. Die Constitutionsbestimmung.

5 g Aepfelsäure wurden mit Jodwasserstoffsäure, Jod und rothem Phosphor eingeschmolzen und 100 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Einengen, Filtriren und Verdünnen wurde der Röhreninhalt

mit Kalkmilch neutralisirt und nach Abfiltriren des Calciumphosphates zur Trockne gedampft. Durch Ansäuern mit Salzsäure schied sich sehr wenig Bernsteinsäure ab. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in siedendem Wasser gelöst. Nach Verdunsten des grössten Theiles des Wassers bildete sich eine weisse Krystallmasse. Diese wurde auf Filtrirpapier gebracht und neben Wasser unter eine Glocke gestellt. Eine kleine Menge zerfloss, der Rest bildete eine trockne Krystallmasse, die nach Waschen mit Aether den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure 186° zeigte. Auch die Analyse deutete auf die Formel $C_4H_6O_4$:

Ber. C 40.7, H 5.1.
Gef. » 40.2, » 5.4.

Die Crassulaceen-Aepfelsäure hat demnach bei der Formel $C_4H_6O_4$ eine normale Kohlenstoffkette, was, bei Berücksichtigung der zweibasischen Natur, zur Constitutionsformel

$$CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H$$

führt.

### D. Vergleich mit der gewöhnlichen Aepfelsäure.

Die optische Drehung. Während Mayer mittheilt, dass die Crassulaceensäure rechts dreht, beobachtet Schmidt Linksdrehung an derselben. Beide haben Recht, wie aus den nachfolgenden Beobachtungen hervorgeht.

Ich habe die specifische Drehung mit einem Halbschattenapparat von Laurent bei 15° bestimmt. Der Säuregehalt wurde durch Titrirung mit $Ba(OH)_2$ ermittelt.

Das Ausgangsmaterial enthielt 7.3 g Säure in 549 g Lösung. Das specifische Gewicht der Lösung bei 15° war 1.0073, die Drehung im 5 dm-Rohr 0.63° rechts; daraus folgt:

$$[\alpha]_D = \frac{549 \times 0.63}{5 \times 7.3 \times 1.0073} = +9.4.$$

533.96 g dieser Lösung wurden bis 47.3 g eingeengt, welche Lösung bei 15° im 5 dm-Rohr 4.75° rechts drehte; das spec. Gewicht bei 15° war 1.0723, deshalb:

$$[\alpha]_D = \frac{47.3 \times 4.75}{5 \times 7.1 \times 1.0723} = +5.9.$$

Hierauf wurde die ganze Flüssigkeit sorgfältig gesammelt, bis zur Syrupconsistenz abgedampft und nach Abkühlung in Wasser gelöst. In einem Rohr von 2 dm dreht die Lösung 2° links. Spec. Gewicht 1.0735 bei 15°. $[\alpha]_D = -6.1$. Nachdem das Rohr einen Tag bei Zimmertemperatur gestanden hatte, war die Drehung — 0.96°, deshalb $[\alpha]_D = -2.9$. Nach weiteren vier Tagen war die Drehung auf — 0.2 gesunken; $[\alpha]_D = -0.7$. Nach acht Tagen wurde das Licht noch etwas nach links abgelenkt. Wie aus dieser Untersuchung hervorgeht, ändert sich die Drehung von links nach rechts. Um den Uebergang von links- in rechts-drehende Säure zu beschleunigen, wurde

eine Quantität Flüssigkeit (gleich 5 g Säure) am Rückflusskühler mit etwa 100 ccm Wasser während 10 Stunden gekocht. Nach Abkühlung wurde die Lösung auf 100 ccb verdünnt und polarisirt. In einem Rohr von 5 dm lenkte diese Lösung das Licht 1.99° nach rechts ab, deshalb:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 1.99}{5 \times 5} = + 7.96.$$

Die ursprüngliche Rechtsdrehung erhält man auch durch Kochen mit Natronlauge, Umwandlung in Bleisalz und Zersetzung des letzteren durch Schwefelwasserstoff.

Eine andere Probe der Säure (6.45 g dieser Lösung neutralisirten 71.07 ccb $^1/_{10}$ n-Ba $(OH)_2$, deshalb enthielt 1 g Lösung 73.82 mg Säure), hatte ein spec. Gewicht bei 15° von 1.0828 und drehte in einem 4 dm-Rohr 3.01° rechts, deshalb:

$$[\alpha]_D = \frac{3.01 \times 100}{4 \times 7.62} = + 9.8.$$

74.37 g dieser Lösung, enthaltend 5 g Säure, wurden im Vacuum eingeengt zu 31.238 g; nach einigen Tagen wurde polarisirt. Spec. Gewicht bei 15° 1.0559, die Drehung im 2 dm-Rohr 3.66 rechts; wonach:

$$[\alpha]_D = \frac{31.238 \times 3.66}{2 \times 5.5 \times 1.0599} = + 9.8.$$

Unter diesen Umständen ändert sich die Drehung beim Verdampfen nicht. 30.228 g der vorigen Lösung wurden zur Hälfte verdampft und darauf in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach einigen Tagen wog die Masse 5,86 g, sie wurde in 39.9 g Aceton gelöst, welche Lösung im 5 dm-Rohr 2.1° links drehte.

Der Aceton wurde verdampft und der Rest bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Bei 110° ist die Masse dickflüssig, bei Zimmertemperatur hart.

4.825 g des etwas gebräunten Restes wurden in Aceton gelöst. Die Lösung wog 38.58 g, das spec. Gewicht war 0.858, sie drehte im 2 dm Rohr 8.5° links.

Die specifische Drehung ist:

$$[\alpha]_D = \frac{8.5 \times 38.585}{4.825 \times 0.8589 \times 2} = - 39.5.$$

Das Verhalten der Säure gegen polarisirtes Licht beweist, dass sie weder die gewöhnliche Aepfelsäure, noch die Säure von Bremer ist. Diese beiden Substanzen haben nach Landolt, Guye und Bremer eine specifische Drehung von 5.8°.

Eine merkwürdige Thatsache ist die Aenderung der rechtsdrehenden Säure in eine stark linksdrehende Substanz. Prof. Wislicenus hat ein gleiches Verhalten gefunden bei der rechtsdrehenden Milchsäure, wo es mit der Anhydridbildung zusammenhängt; dasselbe ist offenbar auch bei unserer Säure der Fall.

Das Kalium- und Natrium-Salz der [redacted]

drehend.

Trockne Destillation. Ueber das Verhalten der Säure beim Erhitzen machen Schmidt und Braconnot sehr verschiedene Angaben. Ersterer theilt mit, dass sich die Säure bei 170—180° unter Braunfärbung zersetzt, ohne dass Fumarsäure unter den Zersetzungsproducten nachgewiesen werden konnte. Letzterer dagegen schliesst aus den Destillationsproducten auf die Identität mit gewöhnlicher Aepfelsäure. Dieselbe geht bekanntlich beim Erhitzen auf 140° ganz, beim schnellen Erhitzen auf 180° zu etwa 80 pCt. in Fumarsäure über, während im letzteren Fall 20 pCt. als Aepfelsäure auftreten.

Um diesen Punkt aufzuklären, habe ich den Versuch wiederholt und gefunden, dass bei trockner Destillation drei Vorgänge nebeneinander stattfinden:

1. der Hauptsache nach destillirt die Säure als solche oder vielmehr als Anhydrid über;

2. ein geringerer Theil verwandelt sich in Fumar- und Maleïn-Säure;

3. schliesslich zerfällt eine kleine Menge unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aldehyd, etwa entsprechend:

$$C_4H_6O_5 = H_2O + CO_2 + CO + C_2H_4O.$$

Bei der Destillation unter vermindertem Druck treten die ersten beiden Umwandlungen ganz in den Vordergrund. Erhitzt man im Vacuum (14 mm Druck) bei 220° im Paraffinbade, so treten unter Gasentwickelung zunächst schöne Nädelchen, dann ein gelbes Oel, schliesslich die charakteristischen Krystalle von Fumarsäure auf.

Durch die Wasserstrahlluftpumpe konnte der Druck auf 18 mm gehalten werden. — Die Destillation von 7 g Säure fand in 15 Minuten statt.

Die Maleïnsäure wurde durch Kochen mit $CuCO_3$[1]) von der Aepfelsäure abgeschieden, nach Zersetzung des maleïnsauren Kupfers durch Schwefelwasserstoff erhielt ich etwa 1 g Säure mit einem Schmelzpunkt von 141°, daher Maleïnsäure.

Das grüne Filtrat wurde durch Kochen mit Kalilauge zersetzt, mit Salpetersäure neutralisirt und mit Silbernitrat gemischt.

0.1688 g des entstandenen Niederschlags lieferten 0.1037 g Silber oder 61.7 pCt. statt 62.07 für äpfelsaures Silber. An dieser Crassulaceen-Aepfelsäure wurden etwa 4 g zurückgewonnen.

Es war nothwendig zu prüfen, ob gewöhnliche Aepfelsäure, auf oben beschriebene Weise destillirt, nur Fumar- und Maleïn-Säure lieferte; 10.5 g Aepfelsäure wurden deshalb bei 100° im Vacuum getrocknet. Nachdem ein Druck von 13 mm erreicht war, wurde der Destillationskolben in ein Paraffinbad von 210° gestellt. Der Apparat wurde geschlossen, um das Entstehen von Gasen nachzuweisen. Nach einer

[1]) Tanatar, diese Berichte 27, 1365.

kleinen Steigung des Manometers destillirte Wasser, dann Maleïnsäure-Anhydrid. Nach 12 Minuten zeigten sich Fumarsäure-Krystalle im Halse des Destillationsgefässes. Die Temperatur des Paraffinbades war 230°.

Nach Erkalten des Apparates war der Druck 13 mm. Es bildeten sich mithin keine Gase, wie bei der Crassulaceensäure.

Die Fumarsäure wog 7 g. Theoretisch müssten 9.1 g an Fumar- und Maleïn-Säure entstehen. Es bilden sich also 77 pCt. der Theorie an Fumarsäure. Dieses ist ganz in Uebereinstimmung mit der Untersuchung von H. J. van't Hoff[1]).

Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kupfer gekocht. Nach dem Erkalten war das Filtrat nur wenig grün gefärbt; das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die Flüssigkeit liess nach dem Verdunsten nur sehr wenig feste Substanz zurück. Mikroskopisch konnte durch die blauen Kryställchen von maleïnsaurem Kupfer diese Säure nachgewiesen werden. Aus diesem Versuch geht hervor, dass die gewöhnliche Aepfelsäure unter gleichen Umständen nicht destillirt.

Die Crassulaceensäure ist ohne Zweifel als das Anhydrid $C_8H_8O_8$ überdestillirt. Da die Trennung desselben von Fumar- und Maleïn-Säure nur durch Kochen mit Kupfercarbonat stattfinden konnte, habe ich diesen Punkt nicht näher aufklären können. Da aber die Säure bei 100° in das Anhydrid übergeht, destillirt sie zweifelsohne in dieser Form über.

---

Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck wurde die Temperatur mittels Victor Meyer'schem Luftbade regulirt und durch den Destillationskolben Wasserstoff geführt.

Bei 136° (siedendes Xylol) bildet sich nur Wasser; bei 180° (Anilindampf) entstanden in der Vorlage Krystalle und eine gelbe Flüssigkeit und nach achtstündigem Erhitzen waren von 4.6 g Säure 3.2 g übergegangen. Der austretende Wasserstoff trübte Kalkwasser. Das erhaltene Destillat wurde zur Entfernung des flüssigen Theils mit Chloroform ausgeschüttelt; die übrig gebliebenen 0.123 g Krystalle verflüchtigten sich bei 200—220° ohne Schmelzung; sie lieferten mit Silbernitrat ein schwer lösliches Salz, was alles auf Fumarsäure wies, wie es auch die Analyse bestätigte:

Ber. C 41.4, H 3.5.
Gef. » 41.5, » 3.8.

Bei einer zweiten Operation bei 180° mit 6.33 g Säure blieben nach acht Stunden 3.04 g zurück, welche durch das Silbersalz ($C_4H_4O_5Ag_2$) als Crassulaceen-Aepfelsäure charakterisirt wurden:

Ber. C 13.8, H 1.2, Ag 62.0.
Gef. » 13.9, » 1.2, » 62.5.

---

[1]) H. J. van't Hoff, Rec. trav. chim. 4—30 (1885).

Es hatten sich 0.405 g Kohlensäure gebildet, und der Chloroformauszug des Destillats hinterliess von Flüssigkeit getrübte Krystalle, welche, unlöslich in Chloroform, aus Aether sich umkrystallisiren liessen und dann durch den Schmelzpunkt (130°), als lösliches Silbersalz, unlösliches Baryumsalz und durch die Analyse als Maleïnsäure charakterisirt wurden:

Ber. C 41.4, H 3.2.
Gef. » 41.4, » 3.9.

Im Destillat war also wohl diese Säure als Anhydrid vorhanden und zwar in flüssiger Mischung mit dem Anhydrid der Crassulaceensäure; denn als das ganze Destillat nach dem Kochen mit Kupfercarbonat und Abfiltriren in der Kälte von den unlöslichen Kupfersalzen der Maleïn- und Fumar-Säure getrennt war, blieb äpfelsaures Kupfer gelöst zurück. — Das dunkelgrün gefärbte Filtrat wurde in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde im Exsiccator über Schwefelsäure langsam verdunstet. Es bildeten sich lange, nadelförmige, grüne Krystalle. Der andere Theil wurde durch Schwefelwasserstoff entkupfert, das Filtrat eingeengt, mit Kalilauge neutralisirt und durch Silbernitrat das Silbersalz präcipitirt. Es enthielt 59.6 pCt. Silber. Durch Lösen in heissem Wasser, Filtriren und Versetzen mit Alkohol wurde ein Niederschlag erhalten, der exsiccatortrocken bei der Verbrennung die Zahlen für $C_4H_4O_5Ag_2$ lieferte.

Ber. C 13.8, H 1.2, Ag 62.0.
Gef. » 13.7, » 1.5, » 61.9.

Zum Nachweis des Aldehyds wurde bei dieser Operation ein U-Rohr mit $NaHSO_3$ eingeschaltet, nach der Destillation die Bisulfit-Lösung mit Soda destillirt und das Destillat in Wasser aufgefangen. Einige Tröpfchen lieferten mit einer alkalischen Silberlösung einen schönen Silberspiegel. Der Rest wurde mit Chromsäure und Schwefelsäure am Rückflusskühler oxydirt. Nach der Destillation konnte im Destillat leicht die Essigsäure mikroskopisch mit Uranyl-Magnesiumnitrat erkannt werden. Kohlensäure und Aldehyd sind Zersetzungsproducte der Aepfelsäure. Z. B. kann durch Abspaltung von Kohlensäure Bildung von Milchsäure stattfinden und durch Zersetzung der letzteren Aldehyd und Kohlenoxyd entstehen.

Bei einer erneuten Erhitzung wurden die Destillationsproducte mittels eines trocknen Kohlensäurestromes durch eine salzsaure Kupferchlorürlösung geführt. Durch Auskochen des Kupferchlorürs wurden 30 ccm Gas erhalten, das gebildete Gas brannte mit weniger blaugefärbter Flamme als Kohlenoxyd. Vielleicht war es Kohlenoxyd, aber ganz sicher ist es nicht.

Die Uebereinstimmung und die Verschiedenheit der isomeren Aepfelsäuren sind am besten aus der tabellarischen Uebersicht zu ersehen.

| Vogelbeerensäure. | Crassulaceensäure. |
|---|---|
| Kann krystallisirt erhalten werden. | Krystallisirt nicht. |
| Giebt leicht ein saures Calciumsalz. | Giebt schwer ein saures Calciumsalz. |
| Giebt sehr leicht ein krystallisirtes saures Ammoniumsalz. | Giebt kein saures Ammoniumsalz. |
| Bildet bei Esterificirung leicht Fumarsäureester (Anschütz). | Giebt leicht Ester, aber keinen Fumarsäureester. |
| Lenkt in verdünnter wässriger Lösung die Polarisationsebene nach links ab. In Acetonlösung ebenfalls nach links. | Lenkt in verdünnter wässriger Lösung die Polarisationsebene nach rechts. Dreht nach Trocknen und Lösung in Aceton stark nach links. |
| Die überwiegende Zahl der Salze dreht rechts. | Die Salze drehen links. |
| Die Säure bildet keine lactonartigen Anhydride. | Die Säure bildet lactonartige Anhydride wie die Milchsäure. |
| Durch trockne Destillation entstehen nur Fumar- und Malein-Säure. | Durch trockne Destillation entsteht eine kleine Menge Fumar- und Maleïn-Säure, der grösste Theil destillirt als Anhydrid über: auch findet eine Zersetzung statt, wodurch $CO_2$, etwas CO und Aldehyd gebildet werden. |
| Durch Reduction mittels Jodwasserstoff entsteht Bernsteinsäure. | Durch Reduction mittels Jodwasserstoff entsteht Bernsteinsäure. |
| Das normale Calciumsalz setzt sich beim Kochen krystallinisch ab, bei Abkühlung löst es sich nicht. | Das normale Calciumsalz fällt beim Kochen amorph aus, beim Erkalten löst es sich leicht. |

### E. Condensationsproduct der Säure.

Methylderivate. Ganz anfangs[1]) wurde schon erwähnt, dass beim Trocknen auf 100° die Crassulaceensäure, welche der Formel $C_4H_6O_5$ entspricht, ein Anhydrid, $C_4H_4O_4$, oder wahrscheinlich $C_8H_8O_8$ bildet, welche Umwandlung von Zeichenumkehr in der optischen Drehung begleitet ist.

Bei Darstellung der Ester wurden dann Derivate dieses Anhydrids oder Condensationsproducts erhalten und so trat, nachdem der Methylester bei 160° abdestillirt war, bei 210° eine zweite krystallinische Fraction auf. Wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzol, lässt dieselbe sich aus Alkohol umkrystallisiren, schmilzt bei 102° und entspricht exsiccatortrocken der Formel $C_8H_6O_8(CH_3)_2$.

Ber. C 46.2, H 4.6.

Gef. » 46.2, 45.9, 46.4, 46.2, 46.1, » 5, 5.1, 5, 4.9, 4.8.

Das Molekulargewicht wurde mit Aceton nach der Methode der Siedepunktserhöhung ausgeführt.

12.05 g Aceton.

[1]) S. 1434.

| Gramm Ester | Procent-Gehalt (p) | Erhöhung ($\Delta$ t) | $M = 16.7 \frac{p}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|
| 0.2012 | 1.67 | 0.111 | 251 |
| 0.4162 | 3.45 | 0.231 | 249 |
| 0.8614 | 7.15 | 0.420 | 284 |
| 0.9826 | 8.15 | 0.507 | 268 |

Das Molekulargewicht von $(C_8H_6O_8)(CH_3)_2$ ist 260. Der Ester addirt kein Brom, wirkt nicht auf Acetyl- oder Benzoyl-Chlorid ein, enthält also wahrscheinlich keine Doppelbindung oder Hydroxylgruppen.

Verschiedene Reactionen auf Aldehyd- und Keton-Gruppen, wie alkalische Silberlösung, entfärbte Fuchsinlösung, Diazobenzolsulfosäure, Phenylhydrazin, Hydroxylamin waren ohne Erfolg; deshalb sind Carbonylgruppen abwesend.

Die Verseifung des Esters lieferte folgendes Ergebniss:

1 g Ester wurde während einiger Stunden am Kühler mit einem Ueberschuss von KOH gekocht; die Lauge durch Essigsäure neutralisirt, die Säure als Bleisalz niedergeschlagen, das sorgfältig abgewaschene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Entfernung von Schwefelblei wurde die Säure neutralisirt und ein Ueberschuss von Silbernitrat zugesetzt. Das Silbersalz wurde im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Eine Verbrennung ergab ein auf $C_4H_4O_5Ag_2$ stimmendes Resultat:

Ber. C 13.8, H 1.2, Ag 62.
Gef. » 13.6, » 1.2, » 62.

Die Säure. Für die Ueberführung des Dimethylesters in Säure ist ein anhaltendes Kochen nothwendig, wie folgender Versuch zeigt:

Ein Gramm Ester wurde auf dem Wasserbade mit Wasser erwärmt und die gebildete Säure wurde durch verdünnte Kalilauge neutralisirt. Wenn die Flüssigkeit nach 10 Minuten noch alkalisch war, wurde sie mit einem Tröpfchen Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat präcipitirt. Der gebildete Niederschlag wurde im Vacuum getrocknet. Das Silbersalz ist in siedendem Wasser löslich, beim Abkühlen scheidet sich das Salz in feinen, mikroskopischen Nädelchen aus. Die Analyse lieferte folgende auf $C_8H_7O_9Ag_3$ weisende Werthe:

Ber. C 16.9, H 1.2, Ag 56.7.
Gef. » 17.2, » 1.8, » 56.9, 56.9.

Wird die Säure aus dem Bleisalz frei gemacht, so bildet sie einen farblosen Syrup, welcher nach drei Monaten im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure grösstentheils in eine Krystallmasse verwandelt war. Die Analyse der auf einer Thonplatte möglichst von anhaftender Flüssigkeit befreiten und bei 100° getrockneten Substanz stimmt auf $C_8H_8O_8$:

Ber. C 41.4, H 3.5,
Gef. » 41.1, » 3.8,

während die nach der Siedemethode in Aceton ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung für die nicht ganz trockne Säure zu dem Werth 196 führte (ber. 232).

Ein Gramm dieser Säure, in absolutem Alkohol gelöst, gab mit einer Lösung von 2.5 Gramm Silbernitrat in absolutem Alkohol keinen Niederschlag. Mit alkoholischem Ammoniak, in berechneter Menge, entstand dann ein Silbersalz, das, mit Alkohol gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet, der Zusammensetzung $C_8H_6O_8Ag_2$ entsprach:

Ber. C 21.5, H 1.3, Ag 48.4.
Gef. » 21.3, 21.1, » 1.4, 1.4, » 48.6, 48.1.

Aepfelsäure aus Vogelbeeren in derselben Weise behandelt, giebt das normale Silbersalz (61.3 pCt. Ag gef., 62 pCt. ber.).

Unter Zugrundelegung der Formel:

$$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$$

für die Crassulaceensäure, ist das beschriebene Anhydrid, das wir als Malid bezeichnen wollen, wahrscheinlich entsprechend:

$$\begin{array}{l} OC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ O< \quad >O \\ CO_2H \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \end{array}$$

zusammengesetzt. Dies entspricht der zweibasischen Natur, sowie der Thatsache, dass der Methylester weder Brom addirt noch auf Chloracetyl wirkt und auch keine Keton- oder Aldehyd-Reactionen zeigt.

Wird dies Malid bei Anwesenheit von Wasser mit Silbernitrat in Silbersalz verwandelt, so entsteht das schon früher erwähnte $C_8H_7O_9Ag_3$, wie die Analyse eines aus Wasser umkrystallisirten Präparates zeigte:

Ber. C 16.8, H 1.2, Ag 56.1.
Gef. » 16.9, » 1.2, » 56.8.

Die diesem Salz zu Grunde liegende Säure entspricht dann wahrscheinlich der Constitution:

$$\begin{array}{l} CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ \quad >O \\ CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \end{array} .$$

Aethylderivat. Wird die bei 110° getrocknete Crassulaceensäure mit absolutem Alkohol behandelt, ganz wie es bei der Darstellung des Methylesters beschrieben wurde, und das so resultirende Product im Vacuum (30 mm) destillirt, so geht bei 220—250° die ganze Flüssigkeit über. Die Fraction zwischen 245—250° entspricht der Zusammensetzung $C_8H_6(C_2H_5)_2O_8$.

Ber. C 50, H 5.6.
Gef. » 50, 50.1, 50.3, » 5.5, 5.5, 5.4.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefriermethode, in 15.04 g Benzol, ergab Folgendes:

| Substanzmenge (a) | Benzol (b) | Erniedrigung ($\Delta t$) | Mol.-Gew. $= 49 \frac{a}{b\,\Delta t}$ |
|---|---|---|---|
| 0.2919 g | 12.15 g | 0.419 | 281 |
| 0.115 » | 15.04 » | 0.133 | 281 |
| 0.315 » | — | 0.354 | 290 |
| 0.682 » | — | 0.759 | 293 |

Für $C_8H_6(C_2H_5)_2O_8$ berechnet sich 288. Die Ausbeute war 30 pCt. der theoretischen.

Beim Verseifen von 0.8 g Ester mit $K_2CO_3$ liess sich der gebildete Alkohol vermittelst Jodoformreaction nachweisen. Das Kaliumsalz, mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt, gab ein Bleisalz (I), das ebenso wie dasjenige, welches nach Filtration durch Fällung mit Alkohol erhalten wurde (II), der Formel $C_4H_4O_5Pb$ entspricht:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Ber. | C 14.2, | H 1.2, | Pb 61.1. |
| I. | Gef. | » 14.1, | » 1.5, | » 60.9. |
| II. | » | » 14.1, | » 1.3, | » 62.1. |

Die Aepfelsäure muss deshalb aus der Säure $C_8H_8O_8$ durch Wasseraufnahme gebildet worden sein:

$$C_8H_8O_8 + 2\,H_2O = 2\,C_4H_6O_5.$$

1.0185 g Diäthylester, $(C_8H_8O_8)(C_2H_5)_2$, wird in 40.6664 g Benzol gelöst, die Lösung hat 0.8918 spec. Gewicht. In einem Rohr von 5 dm dreht sie die Polarisationsebene des Lichtes 3.37° rechts. Temperatur 18°, hieraus

$$[\alpha]_D = \frac{3.37 \times 41.685}{5 \times 1.018 \times 0.8917} = +\,30.9.$$

Eine kleine Quantität Diäthylester wurde mit Wasser während 10 Stunden am Kühler gekocht, die Lösung wurde auf 100 ccm verdünnt. In ein Rohr von 5 dm dreht diese Lösung 2.01° rechts. Durch Titrirung mit Barythydrat wurde die Säure auf 5.0 g bestimmt (als Aepfelsäure berechnet). Die specifische Drehung ist:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 2.01}{5 \times 5} = +\,8.04.$$

Der Ester war beinahe ganz in Aepfelsäure übergeführt, da die Drehung der Säure + 9.8 beträgt.

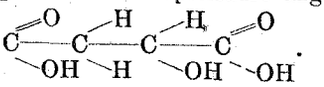
### 3. Theoretischer Theil.

Aus den Experimenten folgt, dass die Säure der Crassulaceen die empirische Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ hat.

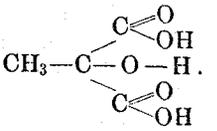
Die Atome können auf drei verschiedene Weisen verbunden werden.

Diese Bindungsweisen können sein:

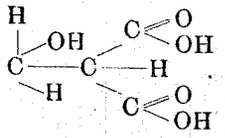
1. Wie für die gewöhnliche Aepfelsäure angenommen wird:



2. Wie für die $\alpha$-Isoäpfelsäure:



3. Wie für die $\beta$-Isoäpfelsäure:



E. Schmidt sagt über die Structur der Crassulaceensäure Folgendes:

»Wenn die untersuchte Säure wirklich als eine Aepfelsäure anzusprechen ist, wie man wohl veranlasst sein sollte aus der Zusammensetzung des Calciumsalzes und aus der Zusammensetzung des bezüglichen Silbersalzes zu vermuthen, so stimmt dieselbe mit keiner der bisher bekannten Aepfelsäuren, der $\begin{matrix}CH_2 . COOH\\ CH(OH).COOH\end{matrix}$, gewöhnliche Aepfelsäure, und $CH_3.C\begin{matrix}COOH\\ OH\\ COOH\end{matrix}$, Isoäpfelsäure, überein. Die dritte Aepfelsäure, $CH_2(OH).CH<\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}$, $\beta$-Isoäpfelsäure, ist bisher nicht bekannt. Da die Isosäuren kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, ist nur die Bindungsweise der gewöhnlichen Aepfelsäure möglich, wie auch aus der Bildung der Bernsteinsäure hervorgeht.

Die gewöhnliche Aepfelsäure ist in drei Isomeren bekannt:

I. die linksdrehende Vogelbeerensäure,

II. die der unter I. entsprechende rechtsdrehende Säure von Bremer,

III. die inactive (spaltbare) Säure.

Diese Isomerien stimmen vollständig überein mit der von van 't Hoff und Le Bel gegebenen stereochemischen Theorie. Die HHrn. van 't Hoff und Wislicenus nehmen an, dass bei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen eine freie Rotation um die sie verbindende Achse besteht. Nach Wislicenus wird die chemische Affinitätswirkung eines Atoms nicht vollständig durch die Bindung an ein Kohlenstoffatom erschöpft, sondern kann sich noch auf andere, wenn

auch nicht direct verbundene Atome desselben Moleküls erstrecken. Dadurch wird die Rotation der Kohlenstoffatome beeinflusst werden, wodurch die mit den grösseren Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich möglichst nähern. Diese Lage wird durch Wislicenus die meist begünstigte genannt; doch wird sie nicht als absolut stabil betrachtet.

Wärmestösse von geringer Intensität werden nur Schwingungen der Systeme, energischere Stösse, welche die richtenden Anziehungen zu überwinden vermögen, werden Rotationen des einen Systems gegen das andere zur Folge haben. Wenn die Wärmestösse zu wirken aufhören, kehren die Systeme wieder in die begünstigte Lage zurück.

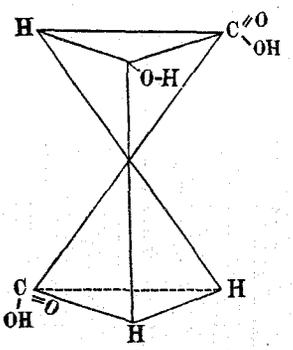


Fig. I.

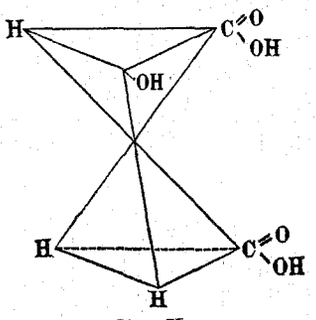


Fig. II.

Mehrere Forscher[1]) bezweifeln heutzutage die freie Rotation der Systeme um die sie verbindende Achse.

Die Aenderung der Aepfelsäure beim Erhitzen lieferte ein schönes Beispiel für die Theorie. Zwischen 100 — 150° entsteht aus Vogelbeerensäure ausschliesslich Fumarsäure, vollständig übereinstimmend mit der für Aepfelsäure durch Wislicenus angenommenen Configuration. Fig. I.

Durch plötzliches Erhitzen auf 180° wird ein Theil der Moleküle durch Drehung in die weniger bevorzugte Lage, Configuration Fig. II, gebracht, und nun entsteht neben Fumarsäure auch die aus Configuration II sich bildende Maleïnsäure.

Ausser der Configuration II wird auch die durch Fig. III dargestellte Configuration gebildet werden können.

In dieser Lage könnte Wasser nicht in der Weise austreten, dass eine doppelte Bindung entsteht; die Anhydridbildung findet deshalb aus zwei Molekülen statt.

Nach Wislicenus sind die Configurationen II und III die weniger bevorzugten; wenn die Ursache ihrer Entstehung aufhört, gehen sie in die stabile Lage Fig. I über.

---

[1]) Ann. d. Chem. 258, 180. — Diese Berichte 23, 2079. — Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 408.

Nach dieser Vorstellung giebt es nur eine stabile Configuration, Fig. I.

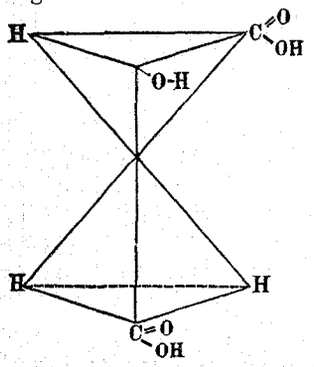


Fig. III.

Die Säure der Crassulaceen ist, wie aus dem experimentellen Theil hervorgeht, eine sehr stabile Verbindung. Durch Erhitzen mit Wasser auf 170° ändert sich die Verbindung nicht, während gewöhnliche Aepfelsäure ganz in Fumarsäure übergeht.

Die Thatsache, dass die Crassulaceensäure die Ebene des polarisirten Lichtes dreht, zwingt anzunehmen, dass die Moleküle der Crassulaceensäure durch eine der obengenannten Configurationen dargestellt wird.

Mit dieser Annahme fällt entweder die freie Rotation um die Verbindungsachse oder die intramolekulare Wirkung der Atome und Atomgruppen. Jedenfalls ist die Voraussetzung, dass die Configuration I die einzige stabile Form vorstellt, nicht festzuhalten.

Auf Grund der im experimentellen Theil mitgetheilten Thatsachen leite ich Folgendes ab:

Die Aepfelsäure kann in drei stereoisomeren Formen auftreten, wovon zwei bekannt sind, die Vogelbeerensäure und die Crassulaceensäure; das dritte Isomere ist noch nicht erhalten worden; vielleicht tritt es bei Erhitzung der Vogelbeerensäure vorübergehend auf, geht aber durch Wasserverlust unmittelbar in Maleïnsäure über.

Merkwürdig ist schliesslich die Uebereinstimmung zwischen den Aenderungen der Crassulaceensäure und der *d*-Milchsäure, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

| Crassulaceen-Aepfelsäure. | *d*-Milchsäure. |
|---|---|
| Polarisirt nach rechts. Wird in concentrirter Lösung linksdrehend durch Anhydridbildung. | Polarisirt nach rechts. Wird in concentrirter Lösung linksdrehend durch Anhydridbildung. |
| Durch anhaltende Erhitzung entsteht Malid, eine lactidartige Verbindung. | Durch anhaltende Erhitzung entsteht Lactid. |
| Die Salze polarisiren links. | Die Salze polarisiren links. |

Nach vielen erfolglosen Versuchen glaube ich eine Methode zur synthetischen Darstellung der Säure gefunden zu haben.

Wageningen, März 1898. Chemisches Laboratorium der Staatslandwirthschaftlichen Schule.

## 240. H. Clemm: Ueber ein neues Oxydationsproduct des Theobromins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 8. Juni.)

Aus der $\beta$-(7.9)-Dimethylharnsäure entsteht durch Oxydation mittels Salzsäure und chlorsaurem Kali ein Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{10}N_4O_5$, der nach seiner Entstehungsweise Oxy-$\beta$-Dimethylharnsäure genannt worden ist[1]). Er erwies sich als ein Abkömmling der Mesoxalsäure und stand unter den Derivaten der Harnsäure bisher ohne Analogie da. Ein Isomeres dieses Körpers habe ich als Nebenproduct bei der Darstellung des Methylalloxans durch Oxydation des Theobromins mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhalten[2]). Da dasselbe ganz ähnliche Eigenschaften und daher sehr wahrscheinlich auch eine ähnliche Structur, wie die Oxy-7.9-Dimethylharnsäure hat, so nenne ich es Oxy-3.7-Dimethylharnsäure. Beim Kochen mit Wasser verwandelt es sich in ein neues Isomeres, welches mit Basen die gleichen Spaltungsproducte giebt, und welches ich Iso-Oxy-3.7-Dimethylharnsäure nenne. Die Structur dieser beiden Verbindungen ist aus den bisherigen Beobachtungen nicht mit Sicherheit abzuleiten.

### Oxy-3.7-Dimethylharnsäure.

Trägt man in 8 Theile Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 15 Theile Wasser, worin 5 Theile Theobromin suspendirt sind, allmählich unter Erwärmung auf 40—50° $2^1/_2$ Theile chlorsaures Kalium ein, so löst sich die Base fast vollkommen auf, wobei eine Lösung von Methylalloxan entsteht. Gegen Ende der Reaction scheidet sich jedoch die Oxy-3.7-Dimethylharnsäure grob krystallinisch aus. Ihre Menge vermehrt sich beim Abkühlen; im Ganzen beträgt sie etwa 10 pCt. des angewandten Theobromins. Der neue Körper wird durch Umkrystallisiren aus etwa 12 Theilen heissen Wassers gereinigt. Dabei ist aber längeres Erhitzen zu vermeiden, weil sonst die Umwandlung in die Isoverbindung stattfindet. Beim Trocknen bei 130° bleibt das Gewicht des Körpers constant.

I. 0.1938 g Sbst.: 0.2600 g $CO_2$, 0.0750 g $H_2O$.
0.1399 g Sbst.: 29.61 ccm N (20.5°, 754 mm).
II. 0.2548 g Sbst.: 55.9 ccm N (13°, 746 mm).
0.1873 g Sbst.: 0.2512 g $CO_2$, 0.0778 g $H_2O$.
0.1997 g Sbst.: 42.7 ccm N (22°, 764 mm).

$C_7H_{10}N_4O_5$. Ber. C 36.52, H 4.35, N 24.35.
Gef. » 36.58, » 4.3, » 23.96.
» 36.58, » 4.59, » 24.48, 24.35.

[1]) E. Fischer, diese Berichte **17**, 1780—1781.
[2]) E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 304 und diese Berichte **30**, 3090.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 201—203°. In Alkohol und Chloroform ist er auch in der Hitze schwer löslich, Eisessig jedoch nimmt beim Kochen beträchtliche Mengen auf. Von heissem Wasser sind wenig mehr als 10 Theile zur Lösung nöthig. Alkalien und Barytwasser lösen ihn beim Erwärmen leicht, ebenso Ammoniak. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt in letzterer Lösung keinen Niederschlag, jedoch entsteht beim Wegkochen des Ammoniaks eine weisse Fällung. In concentrirter Salzsäure ist die Oxy-3.7-Dimethylharnsäure schwer löslich. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie beim Erwärmen unter reichlicher Entwickelung brauner Dämpfe zersetzt, giebt beim Verdampfen aber keine Murexidreaction.

Einigen Aufschluss über ihre Constitution gab die Spaltung mit Baryt, wobei Mesoxalsäure und Methylharnstoff entstehen.

2 g Oxy-3.7-Dimethylharnsäure werden mit 20 ccm Wasser übergossen und dazu eine filtrirte Lösung von 4 g (ber. nahezu 3 g) Barythydrat in 60 ccm Wasser gesetzt. Die Substanz blieb hierbei zum grössten Theil ungelöst. Nun wurde erwärmt, bei 40° trat schon schwacher Ammoniakgeruch auf, bei 50° erfolgte vollkommene Auflösung. Bei 70° wurde der Ammoniakgeruch stärker, und es fiel ein weisser Niederschlag aus, der Silberlösung reducirte. Man erhielt nun 3 Minuten im Sieden und filtrirte nach dem Erkalten den Niederschlag ab. Seine Menge betrug 1.3 g. In dem Filtrat liess sich nach dem Entfernen des Baryts der Methylharnstoff leicht mit Hülfe des Nitrats isoliren und durch den Schmelzpunkt identificiren. Der weisse Niederschlag wurde zum Nachweis der Mesoxalsäure in 2.5 ccm verdünnter Salzsäure (spec. Gewicht 1.07) und 3 ccm Wasser gelöst, wobei ziemlich viel Kohlensäure entwich. Zu dieser Lösung fügte man eine filtrirte Lösung von 0.5 g Phenylhydrazin in 10 ccm Wasser und 0.5 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19). Sofort fiel ein gelber Niederschlag aus, welcher die Eigenschaften und Zusammensetzung des Mesoxalsäurephenylhydrazons zeigte[1]).

0.1290 g Sbst.: 14.6 ccm N (17° M, 763 mm).

$C_9H_8N_2O_4$ = 208. Ber. N 13.46. Gef. N 13.19.

### Iso-Oxy-3.7-dimethylharnsäure.

Zur Umwandlung der Oxy-3.7-dimethylharnsäure in die Isoverbindung genügt längeres Kochen mit Wasser, wie sich beim Umkrystallisiren grösserer Mengen gezeigt hat und was auch folgender Versuch beweist.

[1]) Die ältere Angabe über den Schmelzpunkt dieses Hydrazons (Elbers, Ann. d. Chem. **227**, 355) fand ich bei langsamem Erhitzen bestätigt. Bei raschem Erhitzen erfolgt aber das Schmelzen, das mit Zersetzung der Substanz verbunden ist, erst gegen 174°.

½ g Oxy-3.7-dimethylharnsäure wurden in 5 ccm Wasser gelöst und im geschlossenen Rohr 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen entwich eine Spur Kohlensäure. Aus der Lösung fiel auch beim Abkühlen mit Eiswasser nichts mehr aus. Nach dem Eindampfen krystallisirte die leicht lösliche Isoverbindung in schönen derben Krystallen aus, die gleichfalls bei 201—203° unter Zersetzung schmelzen.

0.1972 g Subst.: 0.2637 $CO_2$ und 0.0800 $H_2O$.

0.1444 g Subst.: 29.8 ccm N bei 14° und 749 mm.

$C_7H_{10}N_4O_5$. Ber. C 36.52, H 4.35, N 24.35.
Gef. » 36.47, » 4.51, » 23.92.

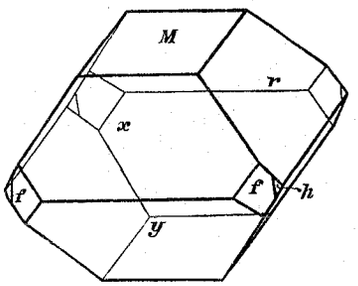
Die Isoverbindung löst sich schon in ¾ Theilen kochendem Wasser und unterscheidet sich dadurch scharf von dem Isomeren, welches etwas über 10 Theile verlangt. Sie löst sich dagegen in Alkohol erst beim Erwärmen in nennenswerther Menge; in Chloroform ist sie auch in der Hitze schwer löslich. Eisessig, Alkalien und warme Mineralsäuren lösen sie sehr leicht. Von Jodwasserstoffsäure werden die Oxy-3.7- und die Iso-Oxy-3.7-Dimethylharnsäure, ebenso wie die Oxy-7.9-dimethylharnsäure unter Abscheidung von Jod in leicht lösliche, schön krystallisirende Producte verwandelt.

Die Spaltung mit Baryt verläuft bei der Iso-Oxy-3.7-dimethylharnsäure ebenso, wie bei der isomeren Verbindung. Methylharnstoff und Phenylhydrazon der Mesoxalsäure wurden in gleicher Weise isolirt. Letzteres zeigte die erwartete Zusammensetzung.

0.1058 g Subst.: 12.6 ccm N bei 17° und 757 mm.

$C_9H_8N_2O_4$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.76.

Hr. O. Tietze-Berlin war so gütig, die Krystalle der Iso-Oxy-3.7-dimethylharnsäure zu untersuchen. Er theilt Folgendes mit:




M = oG, (001)
r = $P\dot{\infty}$, (011)
x = $-P\bar{\infty}$, (101)
y = $+P\bar{\infty}$, ($\bar{1}$01)
f = $\infty P$, (110)
h = $\infty P\dot{2}$, (120)

System: Monoklin.

Axenverhältniss: $\dot{a}$, $\bar{b}$, $\dot{c}$ = 0.790784 : 1 : 1.20915 Winkel $\beta$ = 83° 9′ 22″.

Die Flächen geben sehr gute Reflexe; was die optischen Reflexe betrifft, so sind dieselben folgende:

Die optische Axenebene steht senkrecht auf der krystallographischen Symmetrieebene, die zweite Mittellinie fällt mit der krystallographischen

Symmetrieaxe zusammen, die erste bildet einen Winkel von ungefähr 3° mit der Verticalaxe des Krystalls.

Der Winkel der optischen Axen in Luft um die erste Mittellinie beträgt:

für Li 62° 10',
» Na 62° 33',
» Tl 62° 51'.

Der wahre Winkel der optischen Axen ist:

für Li 33° 27',
» Na 33° 46' 20",
» Tl 33° 59'.

Die Dispersion ist $\varrho < v$ um die erste Mittellinie. Die Doppelbrechung ist stark, ihr Charakter positiv.

Hrn. Professor E. Fischer sage ich für die Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank.

---

## 241. Friedrich Bullnheimer: Ueber Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. angew. Chem. der Universität München.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Bekanntlich besitzen viele organische Verbindungen, wie Weinsäure, Glycerin, Mannit u. s. w., die Fähigkeit, die Fällung von Kupferhydroxyd durch Alkali zu verhindern und schön blau gefärbte, alkalische Kupferlösungen zu liefern. Ueber die in jenen Lösungen enthaltenen Kupferverbindungen ist bis jetzt nichts Näheres bekannt, und es wird daher die nachstehende Beschreibung der krystallisirt erhaltenen Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen von Interesse sein.

Gelegentlich früherer Versuche[1]) wurde schon eine Verbindung erhalten, welche als Kupfer-Kalium-Glycerat zu betrachten war, deren Reindarstellung in grösserer Menge aber bis jetzt nicht gelungen ist, da das Präparat mehr oder weniger stark mit Kupferhydroxydul verunreinigt war und ausserdem beim Auswaschen Zersetzung eintrat.

Dagegen konnte eine Natrium-Kupfer-Glycerinverbindung leicht in reichlicher Menge nach den beiden folgenden Methoden erhalten werden:

A. 5 g Kupferhydroxyd, 15 ccm Wasser, 2.5—3 g Glycerin und 3 g Aetznatron (e metallo, Merk) wurden bis nach erfolgter Lösung des letzteren in verschlossenem Gefässe stehen gelassen, dann wurden 50 ccm Alkohol (96 pCt.) hinzugefügt, die Mischung filtrirt (Filtrat 60—65 ccm) und noch so viel Alkohol

---

[1]) Forschungsberichte **1897**, Heft 1.

zugegeben, dass eine deutliche Trübung entstand; es waren hierzu ca. 30 ccm erforderlich.

Nach 6—10 Stunden hatte reichliche Abscheidung feiner, lazurblauer Nadeln, welche zu kugeligen oder warzigen Gebilden vereinigt waren, stattgefunden. Der Krystallbrei wurde auf dem Filter gesammelt, von der Mutterlauge durch Abpressen möglichst befreit und dann mit 90-procentigem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier wurde im evacuirten Exsiccator (ohne wasserentziehendes Mittel) getrocknet. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 15 g Kupferhydroxyd und 9 g Glycerin 18 g.

B. Zu einer bei 60° gesättigten Lösung von Kupferacetat in 150 ccm Alkohol (95°), 50 ccm Wasser und 6 g Glycerin giebt man eine aus 5 g Natrium und 100 ccm 90-procentigem Alkohol bereitete Natriumäthylatlösung und filtrirt noch warm in einen verschliessbaren Cylinder. Nach Zusatz weiterer 100 ccm Alkohol (95°) lässt man bei gewöhnlicher Temperatur im verschlossenen Gefässe erkalten.

Die nach 24 Stunden abgeschiedene Glycerinverbindung wird, wie bei Darstellung A angegeben, weiter behandelt.

Die Ausbeute beträgt 10—11 g.

Die nach beiden Darstellungsmethoden erhaltenen Präparate unterschieden sich nur durch die Grösse der Nadeln, die nach A erhaltenen waren stets grösser, als die nach B dargestellten. Unter dem Mikroskope zeigten sie sich als dünne, lange, hellblaue Prismen mit Doppelbrechung, wahrscheinlich dem hexagonalen System angehörend.

Die Analyse dieser und auch der später angeführten Verbindungen wurde in der Weise ausgeführt, dass das Kupfer aus der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht wurde, während das Natrium im Filtrate als Sulfat bestimmt wurde; zur Verbrennung mischte man die Substanz mit Kaliumdichromat und Bleichromat.

$(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_2H_5.OH + 9H_2O$. Ber. C 17.17, H 6.08, Cu 22.72, Na 8.23.
Gef. » 16.68, » 5.71, » 22.78, » 8.38.

Der Alkohol wurde mittels der Jodoformreaction nachgewiesen, nachdem er aus der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung abdestillirt worden war.

Das Minus an Kohlenstoff und Wasserstoff erklärt sich zum Theil aus einem geringen Verlust von Alkohol beim Trocknen.

Bewahrt man das Kupfer-Natrium-Glycerat über Aetznatron auf, so hält es sich lange Zeit unverändert, nachdem es den grössten Theil des Alkohols und des Wassers abgegeben hat. Es stellt dann eine seidenglänzende, hellblaue Masse dar mit einem Stich in's Violette. In Wasser ist der Körper leicht und klar löslich, nicht dagegen in wasserhaltigem Spiritus; nach längerer Aufbewahrung über Aetznatron löst er sich auch in absolutem Alkohol und ist daraus durch vorsichtigen Zusatz von Wasser als hellblauer Niederschlag wieder fällbar.

Erhitzt man das Glycerat vorsichtig, so zerfällt es zu einem graublauen Pulver; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter starkem Aufblähen und Verbreiten eines caramelähnlichen Geruches, wobei das Kupferoxyd zum Theil zu Metall reducirt wird. Beim Liegen an der Luft zieht die Verbindung Kohlendioxyd an, und es tritt unter Bildung von Kupfercarbonat Zersetzung ein. Ebenso unbeständig ist die wässrige Lösung. Verdünnte und concentrirte Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht sofort ein, beim Erhitzen erfolgt Lösung resp. Zersetzung.

Im Vacuum bei 100° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt, giebt der Körper Alkohol und 6 Mol. Wasser ab.

$(C_3H_5O_3CuNa)_2 + 3H_2O$. Ber. C 17.78, H 3.95, Cu 31.36, Na 11.36.
Gef. » 17.98, » 4.49, » 30.91, » 11.53.

Versucht man, die Verbindung durch stärkeres Erhitzen (ca. 120°) vollständig von Wasser zu befreien, so tritt nach einiger Zeit Zersetzung ein.

Ein zweites Kupfernatriumglycerat, welches sich von dem eben beschriebenen durch Form und Zusammensetzung unterscheidet, wird auf nachstehende Weise erhalten:

A. In 1 g Glycerin und 2 ccm Wasser löst man 3 g Kupfernitrat und giebt 96-procentigen Alkohol bis zum Gesammtvolum von 100 ccm hinzu. Man erwärmt dann auf 70° und fügt 5 ccm Natronlauge (2.5 g Aetznatron enthaltend) zu. Schüttelt man diese Mischung kurze Zeit, so setzt sich an die Gefässwandung eine schwarzgrüne, schmierige Masse, während andererseits eine dunkelblaue, fast klare Lösung entsteht, welche man noch heiss abgiesst und in einem verschliessbaren Cylinder bei gewöhnlicher Temperatur erkalten lässt.

Nach ca. 20 Stunden haben sich neben wenigen Natriumnitratkrystallen lazurblaue, sechsseitige Täfelchen abgeschieden, welche meist zu Häufchen vereint an der Gefässwand sitzen. Bei Anwendung einiger Vorsicht lassen sich dieselben leicht mittels eines Löffelchens aus der Mutterlauge getrennt vom Salpeter herausholen. Man wäscht die Krystalle mit 90-procentigem Spiritus ab, trocknet sie erst zwischen Filtrirpapier und dann über Aetznatron.

B. 3 g Glycerin, 5 g Kupferhydroxyd, 6 ccm Natronlauge (3 g Natronlauge enthaltend), 2 g Natriumnitrat und 10 ccm Wasser werden in einem Kölbchen gemischt. Wenn sich der Salpeter gelöst hat, giebt man 10 ccm Alkohol (95°) hinzu, erwärmt 10 Minuten auf dem Wasserbade und filtrirt in einen ca. 150 ccm fassenden, verschliessbaren Cylinder. In die klare Lösung giesst man 100 ccm kochend heissen Alkohol (95°), verschliesst rasch und schüttelt kräftig, bis eine homogene, etwas trübe Mischung entstanden ist.

Nach ungefähr 20 Stunden hat sich eine reichliche Menge dunkelblauer Kryställchen abgeschieden, frei von Natriumnitrat-Krystallen.

Die Ausbeute, welche 4.0—4.5 g beträgt, ist hier zwar bedeutend besser, als bei der vorigen Methode, jedoch ist die Ausbildung der Krystalle eine weniger gute.

Das so erhaltene Kupfernatriumglycerat besteht aus mehr oder weniger deutlich 6-seitigen Täfelchen, welche wahrscheinlich dem hexagonalen System angehören (Winkel = 60°). Beim Liegen an der Luft zersetzt sich der Körper, indem er Kohlendioxyd und Wasser anzieht; in gut verschlossenem Gefässe hält er sich lange unverändert.

In Wasser löst sich die Verbindung klar mit blauer Farbe. Kocht man diese Lösung, so tritt unter Abscheidung von Kupferoxyd Zersetzung ein. Beim Erhitzen im Rohr giebt die Verbindung zuerst Wasser ab, dann erfolgt unter schwachem Verpuffen und unter Aufblähen Zersetzung, wobei caramel- und acroleïn-ähnlicher Geruch auftritt.

$C_3H_5O_3CuNa + 3\,H_2O$.

Ber. C 15.68, H 4.80, Cu 27.66, Na 10.02.
Gef. » 15.2, 14.9, » 4.4, 4.8, » 25.8, 26.2, 25.9, » 11.2, 10.9, 11.0.

Das grosse Plus an Natrium liess vermuthen, dass der Körper, trotzdem er sich unter dem Mikroskop als einheitlich erwiesen hatte, doch Natriumnitrat enthalte, eine Annahme, die durch zahlreiche Salpetersäurebestimmungen (als Stickoxyd, durch Kochen mit Eisenchlorürlösung) bestätigt wurde. Da hierbei zwischen 0.48 und 0.63 pCt. Stickstoff ermittelt wurden, so enthielt der Körper bis zu 4 pCt. Natronsalpeter, und es ergiebt sich für denselben die folgende Zusammensetzung (bei Annahme von 4 pCt. Natriumnitrat):

C 15.05, H 4.61, Cu 25.55, Na 10.70, N 0.66.

Vergleicht man diese Werthe mit den durch die Analyse ermittelten, so findet man genügende Uebereinstimmung. Vielfach angestellte Versuche, den Körper salpeterfrei darzustellen, schlugen stets fehl, und es stellte sich heraus, dass das in sechsseitigen Täfelchen krystallisirende Glycerat nur bei Gegenwart von Natronsalpeter entsteht, und dass ohne diesen oder bei Zusatz anderer Salze stets das früher beschriebene, alkoholhaltige, langnadelige Kupferglycerat erhalten wird. Die Menge des Salpeters spielt hierbei nur insofern eine Rolle, als dieselbe nicht unter eine gewisse Grenze sinken darf, da bei Anwendung von nur 0.5 g, statt der vorgeschriebenen 2 g Nitrat, die gewünschte Verbindung nicht erhalten wird. Dagegen ist es gleichgültig, ob 1 oder 5 g Natriumnitrat zugesetzt werden, denn es resultirt dabei stets dieselbe Verbindung mit einem 4 pCt. nicht überschreitenden Salpetergehalt. Die geringe Menge des Natriumnitrats macht das Vorhandensein einer Verbindung desselben mit Kupfernatriumglycerat nicht sehr wahrscheinlich, es hat vielmehr den Anschein, als ob das Natriumnitrat nur zur Einleitung der Krystallisation nöthig sei, indem sich aus der schwach übersättigten Salpeterlösung zuerst geringe Mengen von Natronsalpeterkrystallen abscheiden, auf welchen dann das ebenfalls hexagonale Glycerat weiter zu wachsen im Stande ist. Eine Stütze gewinnt diese Ansicht dadurch, dass in

all den Fällen, wo die Nitratlösung, sei es durch zu viel Wasser, oder sei es durch zu geringe Stärke des Alkohols, keine gesättigte ist, auch keine Abscheidung von sechsseitigen Täfelchen erfolgt.

Ein Kupfer-Lithiumglycerat wurde auf folgende Weise erhalten: In eine heisse Lösung von 4 g Lithiumhydroxyd in 60 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol (96°) giesst man eine bei 60° gesättigte Lösung von Kupferacetat in 25 ccm Wasser, 50 ccm Spiritus und 2 g Glycerin. Die Mischung wird noch heiss filtrirt und ihr dann 200 ccm Alkohol (96—100°) und 60—80 ccm Aether zugegeben. Nach ein- bis zweitägigem Stehen im Eisschrank scheiden sich blaue, langgestreckte, sechsseitige Plättchen aus. Man wäscht dieselben mit wenig Alkohol ab und trocknet sie zuerst zwischen Filtrirpapier und dann ohne Absorptionsmittel im Vacuum. Die Ausbeute beträgt 3—3.5 g.

Das Kupferlithiumglycerat stellt nach dem Trocknen ein ultramarinblaues Krystallpulver dar, das sich bei Luftabschluss gut hält. In Wasser löst es sich sehr langsam. Sein Verhalten beim Erhitzen und gegen Säuren gleicht dem des Kupfernatriumglycerats.

$C_3H_5O_3CuLi + 6\,H_2O$. Ber. C 13.46, H 6.35, Cu 23.74, Li 2.62.
Gef. » 13.23, » 7.00, » 24.15, » 2.76.

Weitere Versuche, behufs Darstellung von Kupferalkali-Verbindungen, welche den oben beschriebenen ähnlich zusammengesetzt sind, sind im Gange.

---

## 242. C. Loring Jackson und Waldemar Koch: Die Einwirkung des Jods auf das Bleisalz des Brenzcatechins.

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Schon seit einiger Zeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, das dem Parabenzochinon isomere Orthochinon darzustellen. Am erfolgreichsten waren die Versuche von Th. Zincke[1]); denn obgleich ihm die Darstellung des Orthochinons selbst nicht gelang, so erhielt er doch Tetrachlor- und Tetrabrom-Substitutionsproducte desselben.

Nun schien es uns, dass das Mislingen aller bisherigen Versuche der Unbeständigkeit des Orthochinons, oxydirenden Mitteln gegenüber, zuzuschreiben sei. Folglich sahen wir uns nach einer Bildungsweise um, welche es uns möglich machen würde, alle oxydirenden Substanzen fern zu halten. Am meisten Erfolg schien uns die Einwirkung des Jods auf das Bleisalz des Brenzcatechins zu ver-

[1]) Diese Berichte **20**, 1777.

sprechen. Um diese Reaction auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen, stellten wir zuerst Versuche mit Hydrochinon an.

### Versuche mit Hydrochinon.

Zu 10 g Hydrochinon, in Wasser aufgelöst und mit der berechneten Quantität Aetzkali neutralisirt, wurde die berechnete Menge Bleizucker zugesetzt. Das auf diese Weise gebildete Bleisalz des Hydrochinons schwärzt sich sehr rasch an der Luft, doch konnte keine Oxydation zu Chinon nachgewiesen werden. 5 g Jod wurden nun in möglichst wenig Alkohol aufgelöst und diesem Bleisalze hinzugefügt. Augenblicklich entwickelte sich ein starker Chinongeruch, während Bildung von Jodblei stattfand. Dies wurde abfiltrirt, die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterliess diese Aetherlösung gelbe Krystalle, welche den charakteristischen Geruch des Chinons besassen. Dieser Rückstand wurde dann sublimirt, wodurch wir schöne gelbe Krystalle erhielten, welche alle Eigenschaften des Benzochinons zeigten.

### Versuche mit Brenzcatechin.

Die ersten Versuche wurden genau wie mit Hydrochinon ausgeführt. Es fand allerdings die Bildung des Jodbleis statt, doch entwickelte sich kein charakteristischer Chinongeruch, und die Aetherlösung hinterliess nichts als einen dunkelbraunen Rückstand, welcher durchaus keine Eigenschaften des zu erwartenden Orthochinons zeigte. Da dieser Misserfolg wahrscheinlich der Zersetzung des Orthochinons durch Alkohol oder Wasser zuzuschreiben war, so unternahmen wir Versuche mit Ausschliessung dieser Lösungsmittel.

Das sehr beständige Bleisalz des Brenzcatechins wurde gut getrocknet, mit Chloroform vermischt und ungefähr die Hälfte der berechneten Quantität Jod, in Chloroform aufgelöst, hinzugefügt. Es fand wieder Bildung von Jodblei statt, und wir erhielten beim Abfiltriren eine granatrothe Chloroformlösung. Die Abwesenheit von Jod in dieser Lösung bewiesen wir durch Ausschütteln mit wässriger Stärkelösung. Es bildete sich keine blaue Farbe.

Aus dieser rothen Chloroformlösung haben wir den in Auflösung befindlichen Körper bis jetzt noch nicht in fassbarer Form erhalten können. Bei der Verdunstung des Chloroforms hinterbleibt ein öliger Rückstand, welcher sich weder krystallisiren noch in vacuo destilliren lässt. Beim Erhitzen findet Zersetzung statt, gleichfalls beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol.

Durch die im Folgenden beschriebenen Versuche haben wir jedoch bewiesen, dass der in Auflösung befindliche Körper das Orthochinon ist, welches mittels unserer Reaction aus Brenzcatechin gebildet wird.

1. Prüfung auf Brenzcatechin: Erstens prüften wir unsere Lösung auf die Gegenwart von Brenzcatechin, indem wir mit Wasser ausschüttelten[1]). Unsere wässrige Lösung und folglich auch unsere Chloroformlösung enthielten kein Brenzcatechin.

2. Reductions-Versuche mit Schwefelammonium: Unsere rothe Chloroformlösung wurde mit wässriger Schwefelammoniumlösung ausgeschüttelt, wodurch die rothe Farbe augenblicklich zerstört wurde. Die farblose Chloroformlösung wurde dann nochmals mit Wasser ausgezogen, die wässrigen Lösungen vereinigt, das überschüssige Schwefelammonium mittels Salzsäure zerstört und der Schwefel abfiltrirt. Das Filtrat wurde dann mit Aether ausgezogen und der aus der Aetherlösung erhaltene krystallinische Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind mit Brenzcatechin identisch. Sie geben mit Bleizucker behandelt das charakteristische Bleisalz des Brenzcatechins und schmelzen constant bei 103.5° (Schmelzpunkt des Brenzcatechins 104°).

3. Versuch mit gasförmiger Salzsäure: Trockne gasförmige Salzsäure wurde in die rothe Chloroformlösung eingeleitet. Beim Verdunsten hinterblieb ein harziger Rückstand, aus welchem wir durch Behandeln mit kaltem Benzol einen krystallinischen Körper erhielten. Da die Reindarstellung dieses Körpers einige Schwierigkeiten bot, so bereiteten wir das Bleisalz desselben, indem wir ihn in wässriger Lösung mit Bleizucker behandelten.

$C_6H_3ClO_2Pb$. Ber. Pb 58.98. Gef. Pb 58.55.

Chlor wurde qualitativ nachgewiesen.

Dieser Körper ist also das Bleisalz des Monochlorbrenzcatechins. Es findet hier also eine Reduction des Orthochinons zu Brenzcatechin, unter gleichzeitigem Eintritt eines Chloratoms in den Benzolkern, statt. Da die Chinone die einzigen Körper sind, welche diese Reaction mit Salzsäure zeigen, so ist dies ein sicherer Beweis, dass das Orthochinon in unserer Chloroformlösung zugegen ist.

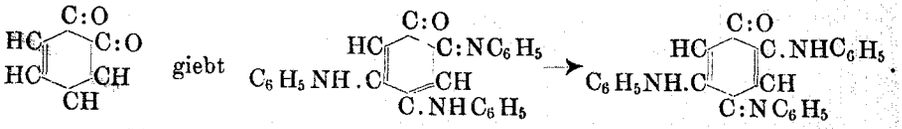
4. Versuch mit Anilin: Die rothe Chloroformlösung wurde fünf Minuten lang mit einem Ueberschuss von Anilin auf dem Wasserbade gekocht. Beim Verdunsten blieb ein krystallinischer Körper zurück, welcher, aus Benzol umkrystallisirt, bei 203° constant schmolz:

$C_6H_2(C_6H_5.NH)_2(C_6H_5.N)O$. Ber. N 11.51. Gef. N 11.27.

Dieser Körper ist also das Dianilidochinonanil, und zwar fanden wir, dass er mit dem aus Parachinon bereiteten Dianilidochinonanil vollkommen identisch ist. Um dies zu erklären, müssen wir eine

[1]) Brenzcatechin lässt sich auf diese Weise aus Chloroformlösung entfernen, wie wir durch einen Nebenversuch bewiesen.

Umlagerung des zuerst gebildeten isomeren Dianilidochinonanils annehmen, wie folgt:




Wenn man Parachinon mit Anilin in Chloroformlösung behandelt, so erhält man nur das Dianilidochinon und muss Eisessig als Lösungsmittel anwenden, um das Anil zu erhalten. Beim Orthochinon findet die Bildung dieses Körpers schon in Chloroformlösung statt. Die leichtere Ersetzbarkeit des Sauerstoffs ist jedoch beim Orthochinon zu erwarten.

Alle diese soeben beschriebenen Versuche weisen darauf hin, dass das Orthochinon in der rothen Chloroformlösung zugegen ist. Wir werden es in Zukunft nicht an weiteren Versuchen fehlen lassen, desselben habhaft zu werden; doch da dies jedenfalls mit den grössten Schwierigkeiten verbunden sein wird, so veröffentlichen wir vorläufig diese Resultate, um uns das ungestörte Fortarbeiten in dieser Richtung vorzubehalten. Ebenfalls behalten wir uns die weitere Ausdehnung unserer Reaction auf andere Phenole vor.

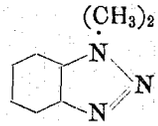
Haward Universität. Cambridge (U. S. A.), 26. Mai 1898.

---

## 243. R. Nietzki und Alfred Raillard: Ueber Azammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 8. Juni.)

Mit dem Namen Azammoniumverbindungen bezeichnen wir die quaternären Alkylderivate der Benzolazimide, welche nach dem Typus:




constituirt sind.

Solche Körper sind einerseits von Zincke und seinen Mitarbeitern, andererseits von Nietzki und Braunschweig durch directes Methyliren der Azimide, sowie des Azimidols[1]) dargestellt worden. Versuche, diese Körper durch directe Behandlung unsymmetrisch alkylirter Orthodiamine mit salpetriger Säure darzustellen, schlugen bisher bei den einfachsten Körpern dieser Art fehl. Nur bei einigen

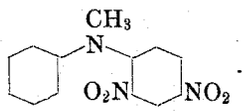
[1]) Nietzki und Braunschweig, diese Berichte 19, 3381.

Derivaten des Methyldiphenylamins erhielten wir Resultate, welche wir im Folgenden der Gesellschaft vorlegen.

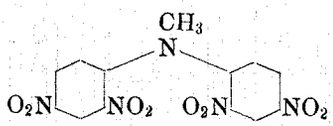
## Tetranitromethyldiphenylamin und seine Reductionsproducte.

[redacted]

methylanilin mit Dinitrochlorbenzol zu einem Methyldinitrodiphenylamin von der Constitution:



Durch Behandlung dieses Körpers mit Salpetersäure gelang es uns leicht, zwei weitere Nitrogruppen einzuführen, welche, allen bisherigen Analogien zu Folge, im zweiten Kern dieselben Stellen wie im ersten entsprechend der Constitutionsformel:



einnehmen sollten.

Zur Darstellung dieser Substanz werden 2 Theile des Dinitro-Methyldiphenylamin in 12 Theilen Eisessig suspendirt, und allmählich 3 Theile Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht eingetragen. Unter Erwärmung geht der Nitrokörper in Lösung, und nach einigem Stehen erstarrt die Lösung zu einem Brei von gelben Krystallblättern. Der neue Nitrokörper ist in heissem Alkohol und Eisessig ziemlich schwer löslich. Aus einem dieser Lösungsmittel krystallisirt, schmolz er bei 210°.

Die Analyse bestätigte die oben angedeutete Formel.

Ber. C 42.98, H 2.48, N 19.28.
Gef. » 43.34, » 2.77, » 19.64.

Der Körper lässt sich durch Schwefelammonium partiell reduciren, und zwar erstreckt sich die Reduction, je nach den eingehaltenen Bedingungen, auf eine oder auf zwei Nitrogruppen.

Zur Darstellung des Monamidotrinitroderivats suspendirt man 40 g des Nitrokörpers in 240 ccm Alkohol, fügt 160 ccm wässriges Ammoniak von ca. 25 pCt. hinzu und leitet einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom unter Vermeidung starken Erwärmens ein. Der sich abscheidende Körper wird nach längerem Stehen abfiltrirt, durch Lösen in heisser Salzsäure vom Schwefel getrennt, und aus der salzsauren Lösung durch Wasser die Base abgeschieden. Durch Kry-

[1]) Diese Berichte 15, 1235.

stallisation aus Eisessig wird der Körper rein erhalten und zeigt einen Schmelzpunkt von 190°.

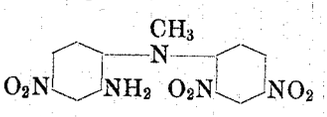
$C_{13}H_{11}N_5O_6$. Ber. C 46.85, H 3.30, N 21.02.
Gef. » 46.84, » 3.86, » 21.40.

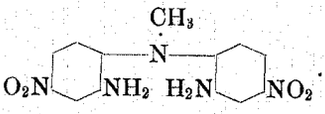
Zur Darstellung des Diamidoderivats wendet man dieselben Verhältnisse an, mit dem Unterschiede, dass man beim Durchleiten des Schwefelwasserstoffstromes erwärmt und schliesslich die Temperatur einige Zeit bis zum Sieden der Flüssigkeit steigert.

Das Diamidodinitro-Methyldiphenylamin ist in Salzsäure leichter löslich, als das Monamidoproduct und wird aus der Lösung durch Wasser nur schwierig abgeschieden. Man fällt es deshalb aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak.

$C_{13}H_{13}N_5O_4$. Ber. C 51.48, H 4.29, N 23.10.
Gef. » 51.29, » 4.88, » 23.12.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass sich die Reduction auf die in Orthostellung zum Bindestickstoff stehenden Nitrogruppen erstrecken würde. Der weitere Verlauf dieser Arbeit bestätigt diese Annahme, und es müssen den beiden Körpern die nachstehenden Constitutionsformeln zukommen:



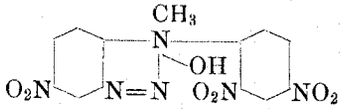

### Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidotrinitro-Methyldiphenylamine.

Versetzt man eine salzsaure Lösung des *Amidotrinitro*-Methyldiphenylamins mit Natriumnitrit, so scheidet sich sofort ein schwefelgelber krystallinischer Körper ab. Durch Krystallisation aus Eisessig konnte derselbe in gelben Nadeln von nicht bestimmbarem Schmelzpunkt erhalten werden. Die neue Substanz ist sowohl in Säuren als in Alkalien unlöslich, und reagirt, Phenolen gegenüber, nicht wie eine Diazoverbindung. Der ganze Charakter liess vielmehr auf das Vorhandensein eines Azimids schliessen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{13}H_{10}N_6O_7$ stimmen.

Ber. C 43.09, H 2.76, N 23.20.
Gef. » 43.20, 43.14, » 3.27, 3.19, » 23.29.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass hier das Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydrat von der Constitution:




vorliegt. In diesem Fall aber hat der Körper den Basencharakter der Ammoniumhydroxyde durch die Gegenwart der beiden Nitrogruppen vollständig eingebüsst.

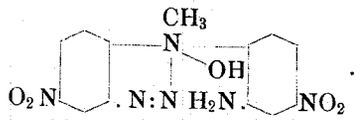
Noch interessanter ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Diamidodinitro-Methyldiphenylamin. Hier entsteht ein Körper von ähnlichem Charakter, bei dessen Bildung jedoch beide Amidogruppen in Mitleidenschaft gezogen sind.

Fügt man Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung obiger Base, so werden von ersterem stets 2 Moleküle verbraucht, und bei Hinzufügung einer geringeren Menge blieb ein Theil der Base unverändert. Der entstehende Körper ist dem aus dem Monamin entstehenden Product ähnlich. Wie dieses, bildet er hellgelbe, nicht unzersetzt schmelzende Nadeln. Er ist chlorfrei, unlöslich in Säuren und Alkalien und reagirt nicht auf alkalische Naphtollösung. Die Analyse führte zu der Formel $C_{13}H_9N_7O_5$.

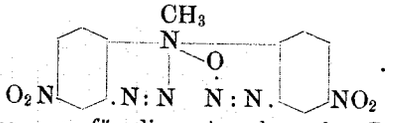
Ber. C 45.48, H 2.62, N 28.57.
Gef. » 45.64, 45.59, » 3.04, 2.85, » 28.60.

Bei Interpretation der obigen Formel kommen wir zu folgenden theoretischen Betrachtungen:

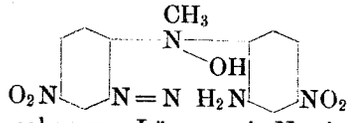
Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidodinitromethyldiphenylamin liesse sich in mehrere Phasen zerlegen. In der ersten Phase entsteht, analog dem Monoderivat eine Azammoniumbase von der Constitution:



Dieser Körper enthielt aber eine freie Amidogruppe und reagirt daher mit salpetriger Säure sofort weiter. Die Amidogruppe wird in eine Diazogruppe übergeführt, welche wieder mit dem vorhandenen Ammoniumhydroxyl eine Anhydrisation eingeht. Der entstehenden Substanz käme danach folgende Constitutionsformel zu:



Es gelang uns nun, für diese Annahme den Beweis in folgender Weise beizubringen: Das Einwirkungsproduct vom Natriumnitrit auf Monamidotrinitromethyldiphenylamin (Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydrat) wurde mit Schwefelammonium einer partiellen Reduction unterworfen. Das in orangerothen Blättchen krystallisirende Reductionsproduct, welchem zweifellos die Constitutionsformel:



zukommt, wird in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt. Es findet sofort Ausscheidung eines gelblichen Niederschlags statt, aus

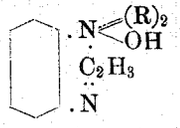
welchem sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig der oben beschriebene Körper in allen seinen Eigenschaften gewinnen liess. Zum Ueberfluss wurde seine Zusammensetzung noch durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

Ber. N 28.57. Gef. 28.25.

In diesem Falle hatte die Bildung des Körpers in der That in den beiden oben angedeuteten Phasen stattgefunden.

### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Monamidotrinitro-Methyldiphenylamin.

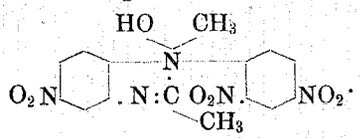
Eine für die Orthodiamine ebenso typische Reaction, wie die Azimidbildung, ist die Bildung von Anhydrobasen bei der Einführung von Säureradicalen in die eine Amidogruppe. Wenn ein tertiär substituirtes Orthophenylendiamin, wie es in der obigen Base vorliegt, mit salpetriger Säure unter Bildung einer quaternären Azammoniumverbindung reagirt, war hier ebenfalls die Bildung einer quaternären Aethenylbase von dem Typus:



zu erwarten.

Kocht man das Amidotrinitromethyldiphenylamin kurze Zeit mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid, so geht die braune Farbe der Lösung in eine gelbgrüne über. Zur Darstellung des Anhydrokörpers giesst man die Lösung am besten direct in verdünnte Schwefelsäure und erwärmt ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad. Der sich abscheidende Körper wird aus Eisessig umkrystallisirt und bildet goldgelbe, bei 264° schmelzende Nadeln.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{13}N_5O_7$, bestätigte mithin die nach obiger Voraussetzung wahrscheinliche Constitutionsformel:



Ber. C 48.00, H 3.47, N 18.37.
Gef. » 47.75, » 3.64, » 19.26.

Basel, Organisches Laboratorium von R. Nietzki.

## 244. J. W. Brühl: Spectrochemie des Stickstoffs. VII[1]).

### Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, im gelösten Zustande.

[Nach Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 47 (1898) für die »Berichte« bearbeitet vom Verfasser.]

(Eingegangen am 23. Mai.)

Inhalt: I. Nitrosokohlenwasserstoffe. — II. Phenylhydroxylamin. — III. Diazobenzolsauerstoffäther. — IV. Carbäthoxylnitramid (Nitrourethan). — V. Diazobenzolsäuren (Alphylnitramine). — VI. Derivate des Benzylnitramins und des Benzylisonitramins.

*I Nitrosokohlenwasserstoffe.*

a) Nitrosobenzol.

Um das spectrochemische Verhalten der an Kohlenstoff gebundenen Nitrosogruppe kennen zu lernen, wurde zunächst das Nitrosobenzol untersucht. Eine übersättigte, ca. 53-procentige Lösung in Alkohol und ferner zwei Lösungen in Benzol, von ca. 22 pCt. und ca. 12 pCt., wurden, bei gewöhnlicher Temperatur, hergestellt. Dabei war es sehr auffallend, dass die alkoholische Lösung, obwohl so viel concentrirter, doch lange nicht so intensiv gefärbt war als die tief grünen benzolischen. Diese ergaben unter einander durchaus übereinstimmende spectrische Constanten, welche dagegen von denen der alkoholischen Lösung stark abwichen, und zwar lieferte die letztere erheblich geringere Molekularrefractionen.

Unter Zugrundelegung der Structurformel $\langle\bigcirc\rangle$. N : O ergaben sich aus den benzolischen Lösungen Werthe für die Gruppe NO, welche von denjenigen, die ihr in der Combination . O . N : O der Nitrite zukommen, nicht weit entfernt sind.

Die alkoholische Lösung liefert nach dem Obigen beträchtlich kleinere Werthe. Da nun, allen Erfahrungen zu Folge, einer sogenannten doppelt gebundenen Atomgruppe N : O höhere spectrische Werthe zukommen, als einer Gruppe . N . O . in ringförmiger Verkettung, so ergab sich, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der frappanten Unterschiede in der Färbung der benzolischen und der alkoholischen Lösungen, als wahrscheinlich, dass dieselben verschiedenartige Molekeln enthalten. Der Gedanke lag nahe, dass das feste und farblose Nitrosobenzol aus Doppelmolekeln, etwa von der Form $C_6H_5 . \dot{N} . O$
$O . \dot{N} . C_6H_5$,
besteht, welche in die übersättigte, alkoholische und schwach gefärbte

[1]) Frühere Abhandlungen in diesen Berichten: **26**, 806, 2508 (1893); **28**, 2388, 2393, 2399 (1895); **30**, 158, 162, 816 (1897); **31**, 1350 (1898).

Auflösung zum Theil unverändert übergehen, während die verdünnten benzolischen Lösungen, welche ebenso wie der Schmelzfluss tief grün gefärbt sind, ein Spaltungsproduct, nämlich die monomolekulare Verbindung $C_6H_5 . N:O$ enthalten. Die Färbung wäre also ein Attribut des monomolekularen Nitrosokohlenwasserstoffs.

Diese übrigens schon vor mehreren Jahren gemachten Beobachtungen und Folgerungen haben neuerdings eine directe Bestätigung gefunden durch die von Piloty[1]) veröffentlichten interessanten Versuche über die Molekulargrösse der Nitrosoverbindungen.

b) Tetramethyläthylennitrosochlorid, $C_2(CH_3)_4ClNO$.

Dieser auch im krystallisirten Zustande wie in Lösungen tief blau gefärbte Körper wurde in alkoholischen Lösungen untersucht. Die rothen und die gelben Lichtstrahlen werden so vollkommen absorbirt, dass sich die Molekularrefraction für rothes oder für gelbes Licht nur näherungsweise, durch Extrapolation bestimmen lässt. Das Refractionsäquivalent der Gruppe NO dürfte für Natriumlicht auf etwa $r_{Na} = 4.0$ zu schätzen sein, während sich beim Nitrosobenzol in alkoholischer Lösung $r_{Na} = 4.6$, in benzolischer Lösung aber viel höher, $r_{Na} = 6.2$, ergeben hatte.

Die annähernde Gleichheit des Refractionswerthes der Gruppe NO, welche beide Körper in alkoholischen Lösungen ergeben, deutet auf eine analoge Beschaffenheit dieses Complexes in den alkoholischen Lösungen der beiden Körper. Wir haben vorher erörtert, dass in dem festen Nitrosobenzol — und in seiner übersättigten alkoholischen Lösung vermuthlich noch zum grossen Theil — Doppelmolekeln vorhanden sind, welche anstatt einer Gruppe N:O einen Ringschluss enthalten. — Das Tetramethyläthylennitrosochlorid unterscheidet sich nun von dem Nitrosobenzol und anderen, im festen Zustande farblosen Nitrosokohlenwasserstoffen dadurch, dass es in krystallisirter und in verflüssigter Form gleich tief blau gefärbt ist. Farblose Doppelmolekeln sind daher in der alkoholischen Lösung des Tetramethyläthylennitrosochlorids ebenso wenig wie in dem festen Körper anzunehmen, dagegen dürfte die Gruppe NO auch hier zu einem Ringschluss benutzt sein und dem vorliegenden Körper an Stelle der ihm bisher zugeschriebenen Structur:

$$(CH_3)_2C-C(CH_3)_2$$
$$Cl \quad N:O$$

vielleicht eine der folgenden Constitutionsformeln:

$$(CH_3)_2C\overset{C(CH_3)_2}{\underset{N.OCl}{}} \quad \text{oder} \quad (CH_3)_2C . C(CH_3)_2$$
$$ClN . O$$

zukommen. Mit einer solchen Auffassung würden auch die chemischen

[1]) Diese Berichte **31**, 456 (1898).

Eigenschaften übereinstimmen. Denn der fragliche Körper wird durch Alkalien, Ammoniak, ja sogar schon durch Wasser unter Salzsäurebildung zerlegt, aus Jodkalium wird in der Kälte Jod abgeschieden, mit Silbernitrat das Chlor herausgefällt, während andererseits die Liebermann'sche Nitrosoreaction ausbleibt[1]). Auch die Synthese aus Tetramethyläthylen und Nitrosylchlorid wäre mit jener Anschauung vereinbar.

*II. β-Phenylhydroxylamin.*

Für diesen Körper könnte ausser der üblichen Constitutionsformel $C_6H_5 . NH . OH$ noch die Formel $C_6H_5\overset{\cdot\cdot}{N}H_2$ in Frage kommen.
O

Zieht man, unter Zugrundelegung des ersteren Structurschemas, von den beobachteten Molekularconstanten der in alkoholischer Lösung untersuchten Substanz die spectrischen Aequivalente der mit dem Stickstoff verbundenen Reste $C_6H_5$ + H + OH ab, so ergeben sich für das Stickstoffatom spectrische Werthe, welche zwar grösser sind, als diejenigen des Stickstoffs im Hydroxylamin selbst und seinen aliphatischen β-Subtitutionsderivaten, sich indessen von diesen Zahlen nicht allzu sehr entfernen. Da nun eine unmittelbare Verkettung des Stickstoffs mit einem aromatischen Radical die optischen Constanten allgemein anwachsen lässt, und zwar bei dem Anilin und seinen Kernhomologen um annähernd den nämlichen Betrag wie beim β-Phenylhydroxylamin, so sprechen die numerischen Befunde dafür, dass im vorliegenden Falle die gleichen Einflüsse wirksam sind, und hierdurch gewinnt die gebräuchliche erste Structurformel des Körpers gegenüber der anderen mit fünfwerthigem Stickstoff und doppelt gebundenem Sauerstoff an Wahrscheinlichkeit.

*III. Diazobenzol-auerstoffäther.*

Zu den Versuchen wurde der nach von Pechmann[2]) aus dem Silbersalze des Iso-*p*-Nitrodiazobenzols mit Jodmethyl dargestellte, wegen seiner Beständigkeit sich hier besonders eignende *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther, $NO_2 . C_6H_4 . N_2OCH_3$, benutzt. Die Refractionswerthe der Gruppen $N_2$ und $N_2O$ in diesem Körper wurden ermittelt, indem von den Molekularrefractionen der gelösten Substanz die spectrischen Aequivalente der Reste $NO_2 . C_6H_4 . OCH_3$, resp. $NO_2 . C_6H_4 . CH_3$ abgezogen wurden. Wegen des Einflusses des Mediums wurden verschiedene Lösungsmittel angewandt und die Mittel aus allen Bestimmungen als Näherungswerthe benutzt.

Vergleicht man die so gefundenen Mittelwerthe für $N_2$ mit denjenigen, welche dieser Gruppe in den Hydrazinen der aromatischen

[1]) Joh. Thiele, diese Berichte **27**, 456 (1894).
[2]) Diese Berichte **27**, 672 (1894).

Reihe zukommen; so zeigt sich, dass bei dem Diazoäther die Zahlen viel grösser sind. Hieraus ergiebt sich, dass in dem letzteren Körper einfach gefundene Stickstoffatome, N—N, wie in den Hydrazinen, nicht vorhanden sind.

Auch die für $N_2O$ abgeleiteten Werthe sind bei dem Diazoäther viel grösser, als bei den aromatischen Nitrosaminen. Hieraus folgt also, dass in dem Diazoäther auch ebenso wenig der in den Nitrosaminen enthaltene Complex N—N=O vorkommen kann.

Die sowohl für die Gruppe $N_2$ wie $N_2O$ erhaltenen hohen Werthe deuten mit Bestimmtheit darauf hin, dass eine sogen. mehrfache Bindung zwischen den Stickstoffatomen des Körpers vorliegt. Formeln wie $NO_2 . C_6H_4 . N\overset{O}{\diagdown\diagup}N . CH_3$ oder $NO_2 . C_6H_4 . \underset{CH_3}{N}-N=O$ sind also ausgeschlossen. Es bleibt noch die Frage offen, ob dieser Körper dem von mir (VI. Abhandl.) den normalen Diazotaten zugeschriebenen Typus $\overset{\text{Alph.}}{CH_3}>N\overset{O}{\diagdown\diagup}N$ oder dem für die Isodiazotate befürworteten Alph. $N=N . OCH_3$ angehört, oder ob er zu den Diazoniumverbindungen $\overset{\text{Alph. } N\equiv N}{\underset{OCH_3}{}}$ zu rechnen ist.

Die für den Complex $N_2$ beobachteten Mittelwerthe sind nun in bemerkenswerth naher Uebereinstimmung mit den bei Diazoessigester gefundenen Zahlen. Die aromatische Verbindung zeigt wie immer etwas höhere Werthe. Hierdurch wird also bei den beiden Körpern eine analoge Bindungsweise der Stickstoffatome wahrscheinlich, d. h. für den vorliegenden Aether der Typus der Isodiazotate, Alph. $N=N . OCH_3$. Eine weitere Bestätigung ergiebt der Vergleich der optischen Werthe der Gruppe $N_2$ in

*p*-Nitrodiazobenzolmethylat, $<\overset{O}{O}>N . C_6H_4 . N=N . OCH_3$,

Phenylhydrazin, $C_6H_5 . NH-NH_2$.

Man findet nämlich für die doppelte Bindung der Stickstoffatome im ersteren Körper ein Increment, welches dem früher (VI. Abhandl.) ermittelten Increment $\Delta^N$ der Diazobindung in der Gruppe N=N recht nahe kommt.

Da nun der Typus der normalen Diazotate, $\overset{\text{Alph.}}{CH_3}>N\overset{O}{\diagdown\diagup}N$, wegen der Gegenwart eines fünfwerthigen Stickstoffatoms, höhere optische Werthe erwarten liesse, und um so mehr der Diazoniumtypus Alph. $\overset{N\equiv N}{\underset{OCH_3}{}}$, so darf man den vorliegenden, auch aus chemischen Umsetzungen als Sauerstoffäther erkannten Körper, nach dem ganzen

optischen Verhalten der Reihe der Isodiazotate zurechnen und ihm die Structur $NO_2 . C_6H_4 . N=N . OCH_3$ ertheilen, welche sich auch schon aus den chemischen Untersuchungen als die wahrscheinlichste ergeben hatte.

*IV. Carbäthoxylnitramid (Nitrourethan).*

Es war von besonderem Interesse, das Verhalten von primären Nitramiden, $Ac.HN_2O_2$, zu untersuchen, d. h. von Verbindungen, welche zum Unterschiede von den früher bearbeiteten primären Nitraminen ein Acyl anstatt eines Alkyls enthalten. Denn es war zu erwarten, dass das wanderungsfähige Imidwasserstoffatom durch die Gegenwart des bekanntlich enolisirenden Acyls zum tautomeren Ortswechsel und zur Hydroxylbildung veranlasst werden möchte — falls überhaupt bei den Nitraminen die Neigung zu derartigen Umsetzungen vorhanden sein sollte. Der einzige Körper dieser Beschaffenheit, welcher mir zur Verfügung stand, war das Nitrourethan von Joh. Thiele, $(C_2H_5O.CO)HN_2O_2$, mit der allerdings nur schwach negativen, aber immerhin die Tautomerisation begünstigenden Carbäthoxylgruppe[1]).

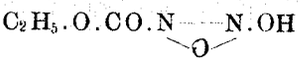
Die in sehr concentrirter alkoholischer Lösung untersuchte Substanz ergab nun sowohl für den Complex $N_2O_2$ wie auch für $N_2O_2$ optische Aequivalente, welche denjenigen, die früher bei den primären Alkylnitraminen und den secundären Dialkylnitraminen und Alkylnitrourethanen im homogen flüssigen Zustande gefunden wurden (VI. Abhandl.) vollkommen gleichen. An dem nämlichen Sättigungszustande in dem Nitrourethan einerseits und in den Alkylnitrourethanen und Alkylnitraminen andererseits kann danach garnicht gezweifelt werden.

Eine diazoartige Structur mit mehrfachen Bindungen zwischen den Stickstoffatomen konnte nun für die Alkylnitramine und Alkylnitrourethane bestimmt widerlegt werden (VI. Abhandl.) und demnach sind auch Constitutionsformeln wie $C_2H_5O.CO.N=N.OH$ (O) oder $C_2H_5.O.CO.N=N.OH$ (O) für das Nitrourethan sicher ausgeschlossen.

Den primären Alkylnitraminen darf aber, wie am angeführten Orte dargelegt wurde, ebenso wenig die Structur $\overset{H}{R}>N-N<\overset{O}{O}>$ oder $R.N\overset{O}{\diagdown\!\diagup}N.OH$, welche Formeln optisch gleichwerthig wären,

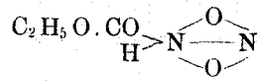
[1]) J. W. Brühl, Studien über Tautomerie, Journ. f. prakt. Chem. **50**, 119 (1894).

zugeschrieben werden, und dem obigen spectrischen Befunde zu Folge ist also auch die Hydroxylform



für das Nitrourethan, welche von Hantzsch[1]) befürwortet wird, unannehmbar.

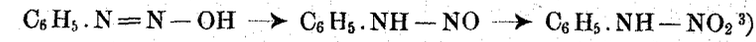
Da keinerlei optisches Anzeichen für die tautomere Umwandlung des carbäthoxylirten Nitramids (Nitrourethans) in eine Hydroxylform vorliegt, so darf vor der Hand der als wahrscheinlichst erkannte Typus der Nitramine und Nitramide auch auf das carbäthoxylirte Nitramid:

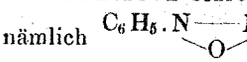
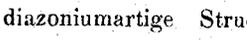
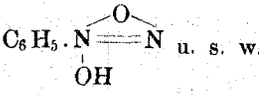


und bis auf Weiteres auch auf das Nitramid selbst übertragen werden.

### *V. Diazobenzolsäuren (Alphylnitramine).*

Von dem Entdecker der Diazobenzolsäuren und der Mehrzahl der Chemiker, welche sich mit diesen Verbindungen beschäftigt haben, werden dieselben als alphylirte Nitramine betrachtet[2]). Mit dieser Auffassung steht auch die Reducirbarkeit zu Isodiazobenzol und die Bildung aus Diazobenzol resp. Isodiazobenzol in Uebereinstimmung, bei welchem Oxydationsvorgang Phenylnitrosamin als tautomere Zwischenstufe angenommen worden ist:



Hantzsch schreibt den Diazobenzolsäuren einen anderen Bau zu, nämlich  Ferner könnten den Diazobenzolsäuren diazoniumartige Structuren zukommen, wie  ,  u. s. w.

Durch die Gefälligkeit des Hrn. Bamberger habe ich fünf Verbindungen dieser Reihe untersuchen können, nämlich die Diazobenzolsäure selbst, ihr *p*-Bromsubstitutionsproduct und ihr *o*-, *m*- und *p*-Nitrosubstitutionsproduct. Alle diese Körper wurden in alkoholischen Lösungen untersucht.

Zieht man von den Molekularrefractionen dieser Verbindungen die spectrischen Aequivalente des mit der Gruppe $N_2O_2$ vereinigten Restes

[1]) Ann. d. Chem. **292**, 340 (1896).

[2]) E. Bamberger, diese Berichte **27**, 2602 (1894).

[3]) E. Bamberger, a. a. O. 914.

ab, so ergeben sich bei den vier ersten der genannten Körper für den Complex $N_2O_2$ Werthe, welche den früher bei den aliphatischen Nitraminen im homogen flüssigen Zustande gefundenen (VI. Abhandl.) ziemlich nahe kommen. Die genannten vier Diazobenzolsäuren liefern durchgehends etwas höhere Constanten, die Ueberschüsse sind aber durch den Einfluss des Lösungsmittels und durch die Nachbarschaft von Alphyl und Stickstoff hinreichend zu erklären. Es liegt also kein Grund vor, anzunehmen, dass die Gruppe $N_2O_2$ bei diesen aromatischen Nitraminen anders constituirt sei als bei den aliphatischen, bei welchen als die wahrscheinlichste, die Structur $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!>\!N\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!>\!N$ abgeleitet worden war. Die Formel $R.N\!\begin{matrix} \\ O \end{matrix}\!>\!N.OH$ würde niedrigere Werthe als die beobachteten erwarten lassen und ist deshalb nicht wahrscheinlich; insbesondere wird aber jegliche diazoartige Structur, wie $R.N=N\!\begin{matrix} OH \\ =O \end{matrix}$ etc., ausgeschlossen, da alsdann nach allen Erfahrungen (so auch im vorstehenden Abschnitt beim Diazobenzoläther) enorme Refractionsincremente auftreten müssten.

Eben in dieser Weise verhält sich nun merkwürdiger Weise die *p*-Nitrodiazobenzolsäure, welche thatsächlich für den Complex $N_2O_2$ ganz aus der Reihe fallende, ausserordentlich hohe Refractionswerthe lieferte. Ob der beobachtete Refractionszuwachs hier durch eine diazoartige Structur gedeutet werden darf, ist, da dieser Fall noch vereinzelt dasteht, vor der Hand nicht zu entscheiden.

### *VI. Derivate des Benzylnitramins und des Benzylisonitramins.*

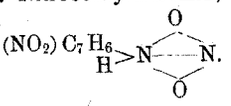
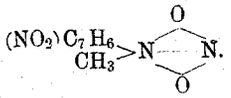
Durch Hrn. Hantzsch wurde mir eine Reihe von Abkömmlingen des Benzylnitramins und Benzylisonitramins, die Mehrzahl in der Parastellung nitrirt, zur Untersuchung übergeben. Die sämmtlich krystallinischen Körper wurden, so weit möglich, in dem gleichen Medium (Essigester) untersucht, zum Theil aber auch, wegen zu geringer Löslichkeit, in dem optisch nahe stehenden Aceton.

Nach den bisherigen Erfahrungen classificirt man die Nitramine und Isonitramine in folgender Weise[1]):

| | |
|---|---|
| I. Primäre Nitramine, $RHN_2O_2$. | II. Primäre Isonitramine oder Nitrosohydroxylamine, $RN_2O.OH$. |
| Ia. *N*-Alkyläther oder secundäre Nitramine, $RR'N_2O_2$. | IIa. *O*-Alkyläther, wahre Nitrosohydroxylaminderivate, $RN_2O.OR'$. |
| Ib. *O*-Alkyläther, $RN_2O.OR'$. | IIb. *O*-Alkyläther oder secundäre Isonitramine, $RN_2O.OR'$. |

[1]) Man vergleiche die den nämlichen Gegenstand behandelnde Publication von Hantzsch in diesen Berichten 31, 177 (1898).

In der Nitraminreihe habe ich alle drei Glieder untersucht, und zwar als nitrobenzylirte Derivate. In der Isonitraminreihe fehlte das primäre Glied, während die alkylirten vorlagen, aber theils als nitrobenzylirte, theils als benzylirte Abkömmlinge. Die folgende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht der untersuchten und der fehlenden Glieder.

| | | |
|---|---|---|
| I. Nitrobenzylnitramin,  | II. — | — |
| Ia. α-Nitrobenzylmethylnitramin, *N*-Aether,  | IIa. — | α-Dibenzylnitrosohydroxylamin, $C_7H_7N<^{N=O}_{OC_7H_7}$. |
| Ib. β-Nitrobenzylmethylnitramin, *O*-Aether (?), $(NO_2)C_7H_6(CH_3)(N_2O_2)$. | IIb. β-Nitrobenzylmethylisonitramin, $(NO_2)C_7H_6(CH_3)(N_2O_2)$. | β-Dibenzylisonitramin, $(C_7H_7)(C_7H_7)(N_2O_2)$. |

Der mit I bezeichnete Körper, dargestellt durch Nitrirung und successive Verseifung von Benzylurethan, ist unzweifelhaft ein echtes primäres Nitramin. Ebenso sicher ist Ia ein echtes secundäres Nitramin, da es sowohl aus dem Na-Salz von I mittels Methyljodid (Hantzsch), als auch aus dem K-Salz des Methylnitramins, $CH_3.NH(NO_2)$, durch Nitrobenzylchlorid (Franchimont) erhalten wurde. Die oben angeführten Constitutionsformeln für diese beiden Körper sind die in meiner VI. Abhandlung für primäre und secundäre Nitramine abgeleiteten. — Die Verbindung IIa wurde dargestellt von R. Behrend[1]), durch Nitrosirung von α-Dibenzylhydroxylamin, $C_7H_7.NH.OC_7H_7$, woraus sich die oben angegebene Structurformel $C_7H_7.N(NO)OC_7H_7$ als die wahrscheinlichste ergiebt. Das entsprechende Glied IIa in der nitrobenzylirten Reihe ist von Hantzsch auf demselben Wege gewonnen worden, und es kommt diesem Körper demnach die nämliche Structur, $(NO_2)C_7H_6.N(NO)C_7H_7$, zu. Ausser nach dem angegebenen Verfahren bilden sich die Körper IIa, was von Wichtigkeit ist, auch noch durch Benzylirung des betreffenden Alkylnitrosohydroxylamins; die von mir untersuchte Behrend'sche Verbindung also aus Benzylnitrosohydroxylamin, $C_7H_7.NH(NO)$, durch Benzylirung. — Bei diesem Vorgange entstehen aber gleichzeitig auch die Isomeren IIb, deren Constitution bisher unbekannt ist. — Unbekannt ist endlich auch die Structur des Körpers Ib, welcher aus dem

[1]) Ann. d. Chem. **263**, 218 (1891); **245**, 134 (1893).

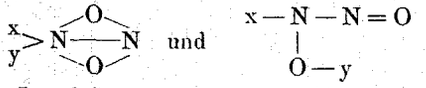
Silbersalz des Nitramins I mittels Methyljodid von Hantzsch dargestellt wurde und von ihm für einen Sauerstoffäther gehalten wird.

Unter den von mir bearbeiteten sechs Körpern ist also bei dreien die Constitution als bekannt oder wenigstens verhältnissmässig wahrscheinlich zu bezeichnen, nämlich bei dem primären und secundären Nitramin I und Ia und bei dem secundären Isonitramin oder wahren Nitrosohydroxylaminderivat IIa. Unbekannt ist sie dagegen bei dem secundären Nitramin Ib und bei den beiden secundären Isonitraminen IIb. Allen diesen sechs Körpern ist der die Nitramine und Isonitramine charakterisirende Complex $N_2O_2$ gemeinsam.

Die optische Untersuchung dieser Verbindungen hat nun ergeben, dass der Complex $N_2O_2$ in allen Fällen gleiche spectrische Aequivalente aufweist. Durch die Feststellung des Einflusses der Lösungsmittel hat sich ferner nachweisen lassen, dass die optischen Werthe der Gruppe $N_2O_2$ in allen diesen Körpern im ungelöst verflüssigten Zustande sehr annähernd gleich sein müssen denjenigen spectrischen Aequivalenten, welche früher (VI. Abhandl.) bei den homogen flüssigen Nitraminen für die Gruppe $N_2O_2$ gefunden worden waren. Man wird danach auch wohl kaum fehl gehen, wenn man für die Gruppe $N_2O_2$ der primären *Isonitramine*, welche hier nicht zur Untersuchung kamen, das Gleiche annimmt. Die Gruppe $N_2O_2$ wäre also bei allen hier in Betracht kommenden primären und secundären Isonitraminen annähernd isospectrisch.

Nach Feststellung dieses wichtigen Thatbestandes wollen wir sehen, welche Schlussfolgerungen sich hieraus, mit gleichzeitiger Berücksichtigung von Synthese und Umsetzungen, ergeben.

Zunächst ist die Frage zu beantworten, ob das isospectrische Verhalten der Gruppe $N_2O_2$, welches wir für alle hier untersuchten Körper nachgewiesen haben, vereinbar ist mit den beiden Structurtypen:



und



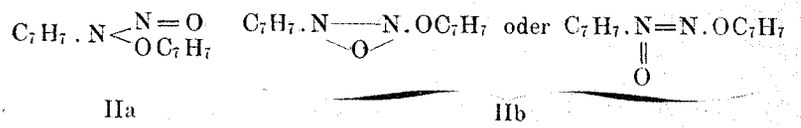
die den Körpern I und Ia resp. IIa oben beigelegt worden sind.

Diese Frage ist zu bejahen, nachdem in der VI. Abhandlung gezeigt worden ist, dass die doppelte Bindung eines Sauerstoffatoms an ein dreiwerthiges Stickstoffatom das Refractionsäquivalent annähernd um den nämlichen Betrag erhöhen kann wie der Uebergang eines dreiwerthigen Amin- in ein fünfwerthiges Ammonium-Stickstoffatom.

Körper von den beiden obigen Structurtypen sind also nicht als Sättigungsisomere der gewöhnlichen Art zu betrachten, sie sind in gewissem Sinne stellungsisomer und verhalten sich auch optisch als solche.

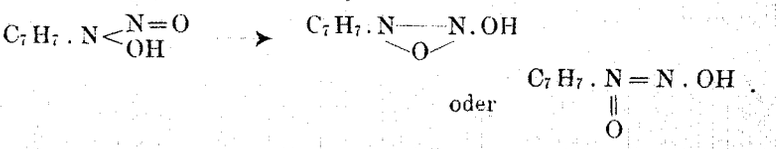
Wir gehen nun zu der Erörterung der Isomerie bei den beiden secundären Isonitraminen von Behrend über, den dibenzylirten Ver-

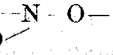
bindungen IIa und IIb. Behrend nimmt an, dass die Verschiedenheit dieser Körper als Structurisomerie zu deuten sei, im Sinne der Formeln:



IIa IIb

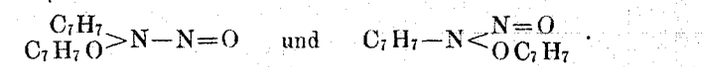
Dem β-Dibenzylisonitramin schreibt er eine der Formeln IIb zu, indem er annimmt, dass bei der Bildung, Benzylirung des Benzylnitrosohydroxylamins, eine partielle Umlagerung des letzterwähnten Körpers erfolge, im Sinne der Symbole:



Allein eine derartige Auffassung erscheint auf Grund des optischen Verhaltens als unzulässig. Denn die obigen Formen IIb sind beide mit IIa in gewöhnlicher Weise sättigungsisomer, ohne dass die Möglichkeit eines optischen Ausgleichs ersichtlich wäre, was, entgegen dem Thatbestande, verschiedene spectrische Werthe für den Complex $N_2O_2$ erfordern würde. Da nun diese optischen Aequivalente bei den vorliegenden Körpern nicht nur unter einander gleich, sondern auch identisch sind mit den spectrischen Werthen der Gruppen $N_2O_2$ der echten Nitramine, so sind die Schemata IIb um so mehr ausgeschlossen. Denn die betreffenden Constanten sind, wie in der VI. Abhandlung nachgewiesen wurde, unvereinbar mit irgend welcher diazoartigen Structur, oder mit einer pseudodiazoartigen  .

Da somit zwischen den Körpern IIa und IIb, α-Dibenzylnitrosohydroxylamin und β-Dibenzylisonitramin, keine Structurverschiedenheit nachweisbar ist, so bleibt nur Stereomerie übrig. Bei Verbindungen, wie sie hier vorliegen, von dem Typus:

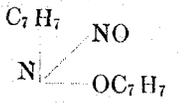
ist schwerlich an eine Syn- und Anti-Isomerie zu denken, etwa im Sinne der Symbole:



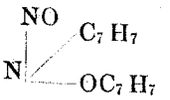
Eher dürfte wohl eine Configurationsisomerie in Bezug auf das eine Stickstoffatom in Betracht zu ziehen sein, sei es eine sterische, sei es eine Planisomerie, wie v. Miller und Plöchl[1]) bei den von

[1]) Diese Berichte 29, 1462 (1896).

ihnen nachgewiesenen, höchst interessanten Isomeriefällen annehmen. Im vorliegenden Falle wäre dies auszudrücken durch die Formelbilder:



und



Zu Gunsten einer solchen Auffassung würde die gleichzeitige Entstehung beider Körper, IIa und IIb, bei der Benzylirung von Nitrosobenzylhydroxylamin, $C_7H_7 . N(NO)OH$, und die Gleichheit der Umsetzungsproducte, welche beide Isomeren liefern, sprechen. Dagegen liesse sich anführen, dass die Umsetzungen beider Körper mit ungleicher Leichtigkeit stattfinden, und eine Umwandlung des einen Isomeren in das andere bisher nicht vorliegt. Entscheidend sind diese Argumente indessen nach keiner Richtung, und die Frage bedarf jedenfalls einer näheren Prüfung.

Den beiden hier besprochenen Dibenzylnitrosohydroxylaminen (oder Isonitraminen) entsprechen in jeder Hinsicht die von Hantzsch beschriebenen Nitrobenzylmethylnitrosohydroxylamine (Isonitramine) IIa und IIb; alles eben Erörterte gilt also auch in Bezug auf die letztgenannten Körper. Von diesen habe ich nur das eine Isomere, IIb, untersucht. Diesem $\beta$-Nitrobenzylmethylnitrosohydroxylamin (Isonitramin) käme somit, wie auch der hier nicht untersuchten $\alpha$-Verbindung die Structurformel

$$NO_2 . C_7H_6 . N<\begin{matrix}N=O\\O\,CH_3\end{matrix}$$

zu.

Wie ist nun der dritte Körper von unbekannter Structur, die mit den eben genannten Isonitraminen IIa und IIb isomere Verbindung Ib constituirt? Hantzsch erhielt dieses $\beta$-Nitrobenzylmethylnitramin aus dem Silbersalze des Nitrobenzylnitramins I und Methyljodid. Ist der fragliche Körper, wie Hantzsch nach dieser Synthese als selbstverständlich annimmt, ein Sauerstoffäther, so kann er nur demselben Structurtypus:

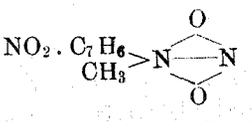
$$NO_2 . C_7H_6 . N<\begin{matrix}N=O\\OCH_3\end{matrix}$$

angehören, wie die Isomeren IIa und IIb. Denn aus dem isospectrischen Verhalten ergiebt sich auch hier der Ausschluss aller diazoartigen Formen und der pseudodiazoartigen $R . N\!\!<\!\!\begin{matrix}-\\O\end{matrix}\!\!>\!\!N . OR'$; ebenso wenig ist irgend eine andere, chemisch und optisch zulässige, structurisomere Form ersichtlich, welche diesem Körper beigelegt werden könnte.

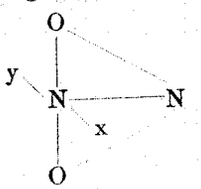
Derselbe müsste sonach mit IIa und IIb configurationsisomer sein. Nun kann es aber von Gebilden $N\begin{smallmatrix}a\\b\\c\end{smallmatrix}$ nur zwei in Bezug auf den Stickstoff verschiedene Formen geben, ob man dieselben plan oder sterisch auffasst. Man müsste demnach zur Erklärung der dritten Configuration auf die hier, nach den bisherigen Erfahrungen, wenig wahrscheinliche Annahme der Existenz von räumlichen Nebenformen im Sinne der Syn- und Anti-Isomerie zurückgreifen.

Diese Schwierigkeiten würden verschwinden, wenn es sich herausstellen sollte, dass das von Hantzsch als Sauerstoffäther angesehene *p*-Nitrobenzylmethylnitramin Ib ein Stickstoffäther ist. Dies darf aber bis auf Weiteres — da eine diesbezügliche Prüfung (Reduction) nicht vorliegt — keineswegs als unmöglich bezeichnet werden. Denn es sind bereits Beobachtungen bekannt, nach welchen auch bei Alkylirung der Silbersalze primärer Nitramine Stickstoffäther gebildet werden. Joh. Thiele[1]) hat nämlich gefunden, dass bei der Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz des Nitrourethans das nämliche secundäre Nitramid gebildet wird, welches Franchimont[2]) durch Nitrirung von methylcarbaminsaurem Aethyl, $CH_3 . NH . CO . OC_2H_5$, erhielt, und welchem unzweifelhaft die Structur $CH_3 . N(NO_2)CO . OC_2H_5$ zukommt. Dass Silbersalze der Nitramine *N*-Aether liefern können, und zwar vorwiegend solche, ist auch von Bamberger[3]) nachgewiesen worden.

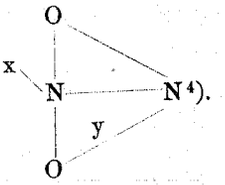
Demnach könnte möglicherweise die von Hantzsch für einen Sauerstoffäther angesehene Verbindung Ib ein Stickstoffäther sein, welchem nach den Ergebnissen meiner VI. Abhandlung die Constitution:



zuzuschreiben wäre. Von einem solchen Gebilde sind aber stereomere Formen möglich, z. B.:



und



[4]).

[1]) Ann. d. Chem. **288**, 291 (1895).

[2]) Rec. trav. chim. **13**, 309 (1894).

[3]) Diese Berichte **27**, 362, 374 (1894); **30**, 1256 und 1257 (1897).

[4]) Die Betrachtung am Modell ergiebt noch mehrere Configurationsmöglichkeiten.

Wenn solche stereomeren Formen noch nicht beobachtet worden sind, so liegt dies vielleicht daran, dass man bisher auf Grund der Bruttoformel $XYN(NO_2)$ nicht darauf gefahndet hat, und solche Isomerien möglicher Weise auch nur unter bestimmten Verhältnissen (nur mit geeigneten Radicalen) zu Stande kommen. Die Isonitramine oder Nitrosohydroxylamine liefern auch nur unter gewissen Umständen zwei Reihen von (Sauerstoff-) Aethern. Während das Benzylnitrosohydroxylamin von Behrend und das Nitrobenzylnitrosohydroxylamin von Hantzsch sich in dieser Weise verhalten, giebt das Phenylnitrosohydroxylamin von Bamberger, wie von diesem Forscher besonders nachgewiesen worden ist, bei der Alkylirung auf irgend welchen Wegen nur immer ein und denselben Aether.

Auch die chemischen Eigenschaften des von Hantzsch entdeckten zweiten ($\beta$-) Nitrobenzylmethylnitramins (Ib) scheinen mir mit der Annahme nicht unvereinbar, dass hier kein Sauerstoffäther, sondern ein mit dem ($\alpha$-) Stickstoffäther (Ia) stereomerer Körper vorliegt, obwohl das Verhalten gegen Kali oder Ammoniak, wobei schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickoxydul Zersetzung stattfindet, der Annahme, dass es sich um einen Stickstoffäther handelt, nicht günstig ist. Denn der vermeintliche $\beta$-Sauerstoffäther (Ib) von Hantzsch geht schon beim Erwärmen mit absolut ätherischer Salzsäure in den isomeren $\alpha$-Stickstoffäther (Ia) über, eine Umwandlung, welche bisher weder bei den Sauerstoffäthern der Nitramine, noch der Isonitramine (Nitrosohydroxylamine) jemals beobachtet worden ist. Auch kuppelt der fragliche Aether Ib nach Hantzsch weder mit Naphtol noch mit Naphtylamin, während die *O*-Aether der Nitramine, und zwar auch gewisse der aliphatischen Reihe von Franchimont, Farbreactionen liefern.

Die hier ausgesprochene Ansicht, dass die Verbindungen Ia und Ib, $\alpha$- und $\beta$-Nitrobenzylmethylnitramin, stereomere *Stickstoff*äther sind, bin ich selbstverständlich weit entfernt als bewiesen zu betrachten. Sie scheint mir aber nach den optischen, wie nach den chemischen Eigenschaften wohl möglich und wird sich durch das Verhalten bei der Hydrirung leicht prüfen lassen.

Heidelberg, im Mai 1898.

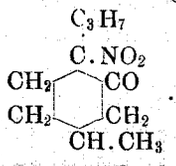
## 245. M. Konowalow und W. Ischewsky: Untersuchung der Stickstoffverbindungen der Mentholreihe und ihrer Derivate.

(Eingegangen am 8. Juni.)

[Erste Mittheilung.]

### W. Ischewsky: Amidomenthon und seine Derivate.

Im Jahre 1895 hatte Einer von uns (M. Konowalow[1]) durch Nitrirung des Menthons nach seinem Verfahren ein Nitromenthon erhalten, $C_{10}H_{17}O.NO_2$, vermuthlich folgender Structurformel:



Aus diesem Nitroproduct wurde durch Reduction mit Zink und Essigsäure Amidomenthon, $C_{10}H_{17}O.NH_2$, erhalten, dessen Siedepunkt gegen 240° bestimmt war, welches sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse vermischte und gewisse Löslichkeit in Wasser zeigte. Spec. Gewicht des Amins $D_0^0$ 0.9780, $D_0^{20} = 0.9631$; der Geruch coniinartig. Das sind die ersten Ergebnisse, welche vor einigen Jahren bekannt wurden.

Die weitere Untersuchung dieser interessanten Verbindung hatte der Andere von uns — W. Ischewsky — unternommen. Die Untersuchung ist zwar noch nicht zu Ende geführt, doch glauben wir, dass einige von unseren Ergebnissen gewisses Interesse bieten, da vor Kurzem eine Arbeit veröffentlicht ist, in welcher über die Darstellung eines mit dem unsrigen isomeren Amidomenthons berichtet[2]) wird. Durch diese kurze Mittheilung beginnen wir unseren Bericht über Stickstoffverbindungen der Mentholreihe und deren Derivate.

Als Ausgangsproduct wurde Menthol angewandt. Die Darstellung des Menthons geschah nach dem Verfahren Beckmann's; der einzige Unterschied lag darin, dass einzelne Portionen 6-fach grösser genommen wurden; die Ausbeute an Menthon war der theoretischen nahe. Die Eigenschaften des Menthons waren mit den von Beckmann beschriebenen identisch.

Die Nitrirung wurde nach dem zweiten Verfahren Konowalow's, d. i. in offenem Gefässe (unter anhaltendem Umrühren) ausgeführt; das specifische Gewicht der Salpetersäure (in vierfach grösserem Volumen genommen) betrug 1.075.

[1]) Comp. rend. **121**, 652—653; diese Berichte **28**, 1054 Ref.; Journ. der Russisch. Phys. Chem. Gesellsch. **27**, 410.

[2]) Oddo, Gaz. chim. ital. **27**, II. 97, 116, 3118.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Reaction nicht statt, erst nach Erwärmen der Mischung auf 80° steigt die Temperatur von selbst bis 92° und noch höher. Letztere Erscheinung ist insofern von Interesse, als sie bestätigt, dass die Bildung der gesättigten Nitroverbindungen eine exothermische Reaction ist.

In Folge des ziemlich hohen specifischen Gewichtes, welches dem Nitromenthon eigen ist ($D_0^{20}$ 1.0591), und andererseits in Folge einer Verminderung in dem specifischen Gewichte der angewandten Salpetersäure (von 1.075 bis zu 1.030) sinkt die Nitromenthonschicht zum Boden des Gefässes, und die Reaction hört auf. In der Salpetersäurelösung finden sich geringe Mengen krystallisirbarer Säuren, welche wir einer näheren Untersuchung unterziehen werden, sobald sie in grösserer Menge erhalten sind. Die unterste, ölartige Schicht besteht aus einer Mischung von Menthon und Nitromenthon.

Den früheren Angaben lässt sich zur Zeit nur die Thatsache hinzufügen, dass trotz der Anwendung des linksdrehenden Menthons das resultirende Nitromenthon sich durch Rechtsdrehung auszeichnet, und zwar übersteigt die Drehung dieses Productes bedeutend diejenige des rechtsdrehenden Menthons (sie steigt nämlich über + 39°). Im Reste des angewandten, ausser Reaction gebliebenen Menthons erscheint die Drehungsfähigkeit vollkommen verschwunden.

Das erhaltene Nitromenthon wurde ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Amidomenthons angewandt, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Vom Reactionsproducte wurde zuerst der Rest des Ausgangsmateriales (des Menthons) abdestillirt, darauf wurde das Amidomenthon durch Aetzkali ausgeschieden, mit Wasserdampf destillirt und durch Ueberführung in die salzsaure Verbindung gereinigt. Das freie Amidomenthon zeigt alle früher beschriebenen Eigenschaften; es ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 12 pCt. in Wasser löst. Der Siedepunkt des Amidomenthons liegt unter 15 mm Druck bei ca. 125°, unter gewöhnlichem Druck bei 235—237° (mit kaum wahrnehmbarer Zersetzung).

$D_0^0 = 0.9750$, $D_0^{20} = 0.9606$.

$C_{10}H_{17}O(NH_2)$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.67.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Raoult in Benzollösung ergab 176 (die theoretische Zahl ist 169).

Das Molekularbrechungsvermögen ($n_D^{20} = 1.47397$): $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d_0^{20}}$ = 49.443. Nach der Theorie: 49.572. (Für C, H, O legen wir die Werthe Konrady's zu Grunde, für N den Werth, welcher nach Konowalow für primäre gesättigte Amine 2.606 beträgt[1]).

[1]) Journ. der Russisch. Phys. Chem. Gesellsch. 1895 (1), 412.

Das Chlorhydrat des Amins krystallisirt aus sehr starken wässrigen Lösungen in Form durchsichtiger langer Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 245—247° (unter Zersetzung).

$C_{10}H_{19}NO.HCl$. Ber. Cl 17.29, N 6.81.
Gef. » 17.27, 17.37, » 7.16.

Alle unsere Bemühungen, krystallinische Salze mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure oder Pikrinsäure zu erhalten, blieben bis jetzt ohne befriedigenden Erfolg.

Die Lösungen dieser Salze trocknen zu glasartigen Massen ein, welche nur mit der Zeit theilweise (vermuthlich zu Krystallen) zerfallen. Ebenso gelingt nicht die Darstellung eines festen Carbonates.

Trotz der sehr guten Ausbeute an Nitromenthon erreicht die Menge des Amidomenthons kaum 20 pCt. der theoretischen Menge (auf Menthon berechnet). Unter den Derivaten des Amins zeichnet sich durch charakteristische Eigenschaften das Oxim aus. Die salzsaure Verbindung desselben gewinnt man in sehr grossen Krystallen bei Einwirkung des freien Amidomenthons auf überschüssiges salzsaures Hydroxylamin. Das Amin löst sich unter bedeutender Wärmeentwickelung. Darauf wird die Lösung noch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten beginnt die Krystallisation sehr allmählich; die Krystalle haben die Form grosser Rhomben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 110°.

$C_{10}H_{19}N{:}NOH.HCl$. Ber. Cl 16.09. Gef. Cl 15.38.

Das freie Oxim ist eine äusserst schwer bewegliche Flüssigkeit; bis jetzt ist es uns nicht gelungen, dieselbe zur Krystallisation zu bringen. Unter 20 mm kocht das Oxim ohne wahrnehmbare Zersetzung bei 182—185°.

Das Semicarbazon des Amidomenthons bildet farblose Krystalle mit dem Schmelzpunkt 80°.

Ausserdem giebt das Amidomenthon mit Benzoylchlorid ein krystallisirtes Benzoylderivat.

Wenn man auf Amidomenthon (in absolutem Alkohol gelöst) mit metallischem Natrium einwirkt, so gewinnt man Mentholamin (Amidomenthol), $C_{10}H_{18}(NH_2)OH$, als eine dicke, dem Glycerin ähnliche Flüssigkeit, welche sich ziemlich leicht in Wasser löst und den Geruch von Sperma besitzt. Siedepunkt bei 20 mm 147—150°, bei gewöhnlichem Druck 254°; linksdrehend: $\alpha_D = -6°$.

Sein schwefelsaures Salz ist schwer löslich im Wasser und schmilzt bei 250° (unter bräunlicher Färbung). Andere Salze gelingt es nicht zu erhalten.

$[C_{10}H_{18}(NH_2)OH]_2H_2SO_4$. Ber. $SO_3$ 18.40, N 6.36.
Gef. » 18.54, » 6.95.

Durch Reduction des Amidomenthonoxims (in absolutem Alkohol gelöst) mit metallischem Natrium wurde ein Diamin, $C_{10}H_{18}(NH_2)_2$,

erhalten — eine Flüssigkeit, welche bei 240—243° siedet und in Wasser löslich ist.

Die Salze desselben krystallisiren schlecht; nur ist es gelungen, schöne Krystalle des Chloroplatinats zu gewinnen. Die Doppelverbindung des Chlorhydrates mit Quecksilberchlorid bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Die Reaction zwischen dem Chlorhydrat und Kaliumnitrit verläuft ziemlich stürmisch, wobei sich eine neutrale Verbindung mit menthonähnlichem, doch angenehmerem Geruche bildet. Siedepunkt dieser Verbindung ist 220°. Bromwasser wird durch diese Verbindung energisch entfärbt. Vermuthlich ist sie ein ungesättigtes Keton, welches mit Pulegon vielleicht identisch oder ihm isomer ist.

Unsere weitere Aufgabe ist, ausser genauerer Untersuchung aller Eigenschaften und Reactionen der beschriebenen Verbindungen, verschiedene Glykole, ungesättigte Alkohole und auch andere Derivate dieser Verbindungen zu gewinnen.

Petrowskoye-Rasumowskoye, 23. Mai 1898.

---

## 246. L. Staudenmaier: Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Rosenheim.)

Bekanntlich geht der Graphit, wenn er öfters mit einer Mischung von chlorsaurem Kalium und rauchender Salpetersäure behandelt wird, schliesslich in ein gelb gefärbtes Product, die sogenannte Graphitsäure über. Diese Substanz, deren Kenntniss einen tieferen Einblick in die Structur des Graphitmoleküls gestatten müsste, ist bis jetzt vollständig räthselhaft, und es ist trotz zahlreicher, von verschiedenen Seiten ausgeführter Analysen nicht möglich, auch nur eine zuverlässige empirische Formel für dieselbe aufzustellen; ja es stehen sich sogar die Ansichten gegenüber, ob die aus verschiedenen Graphitsorten erhaltenen Graphitsäuren verschieden oder identisch sind. Ich bin nun schon seit längerer Zeit ebenfalls mit einer Untersuchung dieser Säure beschäftigt und habe es dabei vor allem sehr unangenehm empfunden, dass sie in grösseren Mengen kaum zu erhalten ist. Mein erstes Bestreben ging darum dahin, eine möglichst einfache Darstellungsmethode derselben aufzufinden.

Bisher verfährt man nach Brodie[1]), Gottschalk[2]) und Berthelot[3]) derart, dass man Graphit mit der 3—5-fachen Menge

[1]) Ann. d. Chem. **114**, 6. [2]) Journ. f. prakt. Chem. 95, 321.
[3]) Ann. Chim. Phys [4] 19, 392.

feingepulverten chlorsauren Kaliums mischt und zu dieser Mischung unter Kühlung, allmählich und vorsichtig, möglichst concentrirte, rauchende Salpetersäure giebt, bis ein dünner Brei entsteht. Nach längerem Stehen erwärmt man vorsichtig 3—4 Tage lang auf etwa 60°, wäscht, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, mit verdünnter Salpetersäure aus, trocknet und behandelt dann das zerriebene Product genau wieder wie vorher mit chlorsaurem Kalium und rauchender Salpetersäure. Das gleiche Verfahren ist im Ganzen 4—6-mal, eventuell noch öfter anzuwenden, bis man endlich nach zwei bis drei Wochen zur rein gelben Graphitsäure gelangt, vorausgesetzt, dass man die Substanz nicht schon vorher in Folge von Explosion verloren hat[1]). Wegen der vielen Operationen, die man mit ihr vorzunehmen hat, ist es auch, wenn man nicht sehr gute Abzüge zur Verfügung hat, schwer, sich gegen die in reichlichen Mengen entweichenden, ungemein übelriechenden und schädlichen Gase genügend zu schützen, sodass die Darstellung grösserer Mengen von Graphitsäure auf die Dauer fast unerträglich wird.

Luzi[2]) kürzte das Verfahren dadurch etwas ab, dass er vom sogenannten Brodie'schen Graphit ausging. Behandelt man gewisse Graphitsorten, z. B. Ceylongraphit, kurze Zeit mit energischen Oxydationsmitteln, so blähen sie sich beim Erhitzen ausserordentlich stark auf und gerathen in sehr feine Vertheilung, sodass sie dem Oxydationsgemische, in welchem nicht blos der Graphit, sondern auch seine Oxydationsproducte unlöslich sind, eine grössere Oberfläche bieten und daher schneller oxydirt werden. Zur Beschleunigung der Darstellung schlägt Luzi ferner vor, schon kurze Zeit nach Zugabe der rauchenden Salpetersäure das Gemisch einen Tag lang auf dem Wasserbade auf 80—90° zu erhitzen. Er bemerkt dabei: »Es sind nach meinen Erfahrungen Explosionen nicht zu befürchten, wenn man bei diesen Temperaturen arbeitet.« Diese Angabe ist mir nur unter der Voraussetzung erklärlich, dass Luzi stets nur sehr geringe Mengen von Graphitsäure darstellte. Ich habe wiederholt versucht, nach diesem Verfahren einigermaassen grössere Quantitäten zu gewinnen, allein bei baldigem stärkerem Erhitzen erfolgte regelmässig Explosion. Bei der Reduction der Chlorsäure bilden sich stets reichliche Mengen von Chlordioxyd, das bei 60° heftig explodirt. Ausserdem dürfte bei diesen Temperaturen auch eine explosionsartige Zersetzung der concentrirten Chlorsäure erfolgen, da selbst verdünnte, wässrige Lösungen derselben schon bei 40° zu zerfallen beginnen.

In überraschend kurzer Zeit, nämlich in 10—12 Stunden, gelingt nach Moissan[3]) die Darstellung von Graphitsäure, wenn man

---

[1]) conf. Gottschalk l. c. [2]) Ztschr. für Naturwissensch. **64**, 224.
[3]) Compt. rend. **119**, 976 und **121**, 538.

wasserfreie Salpetersäure (Monohydrat), dargestellt durch Destillation frisch geschmolzenen Salpeters mit sehr concentrirter Schwefelsäure, sowie die 20—30-fache Menge gut getrockneten chlorsauren Kaliums anwendet und zum Schlusse die Mischung allmählich auf 60° erwärmt. So ausgezeichnet nun auch dieses Verfahren zur Gewinnung kleiner Mengen von Graphitsäure ist, so kann es doch zur Darstellung grösserer Quantitäten nicht in Betracht kommen, denn es ist, wie sich aus meinem weiter unten beschriebenen Oxydationsverfahren ergiebt, eine sehr grosse Flüssigkeitsmenge, also hier sehr viel schwer zu beschaffende, wasserfreie Salpetersäure erforderlich. Ausserdem muss schliesslich wieder bis zur Explosionstemperatur des Chlordioxyds erwärmt werden, was natürlich um so bedenklicher ist, je concentrirtere Salpetersäure und je mehr chlorsaures Kalium angewendet wird.

Luzi hat verschiedene Versuche gemacht, ein anderes Oxydationsmittel aufzufinden, jedoch ohne Erfolg. Auch ich habe mehrfach vergeblich versucht, die lästige Chlorsäure zu umgehen. Benutzt man daher die gewöhnliche Mischung, so gelangt man nach Gottschalk bei Anwendung von rauchender Salpetersäure von 1.525 spec. Gewicht nach fünf Oxydationen zur Graphitsäure. Dabei erleidet der Graphit, der nach der ersten Oxydation noch schwarz aussieht, bei den folgenden eine Farbenumwandlung derart, dass er nach der zweiten dunkelgrün, nach der dritten grasgrün, nach der vierten hellgrün und nach der fünften schwefelgelb wird. Obwohl also, wie man sieht, der Graphit bei diesen Oxydationen eine Reihe von Zwischenstufen durchläuft und es schon ein bedeutender Gewinn wäre, wenn man das noch rein grüne Product auf bequemere Weise als durch Chlorsäure in Graphitsäure überführen könnte, hat bis jetzt Niemand dasselbe auf sein Verhalten gegen andere Oxydationsmittel untersucht. Man braucht aber nur eine Probe in einem Reagensglase mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium und überschüssiger Schwefelsäure einige Secunden zu erhitzen, so erweist sie sich nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd (zur Reduction der höheren Manganoxyde) sofort gelb. Von den oben erwähnten fünf Oxydationen Gottschalk's können somit die beiden letzten durch dieses höchst einfache Verfahren ersetzt werden.

Nach den gewöhnlichen Vorschriften erwärmt man einige Zeit nach Zugabe der rauchenden Salpetersäure zur Mischung von Graphit und chlorsaurem Kalium vorsichtig auf dem Wasserbade auf 60°. Wegen der Explosionsgefahr suchte ich das Erwärmen gänzlich zu vermeiden und das gelingt auch thatsächlich, wenn man den Graphit mit sehr viel überschüssiger rauchender Salpetersäure versetzt und dann bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in grösseren Zwischenräumen chlorsaures Kalium, vielleicht bis zum 20-fachen Gewichte des Graphits,

einrührt. Man kann dadurch in einer Operation zum grünen Producte gelangen, welches, wenn eine Probe durch Uebermangansäure rein gelb wird, in der weiter unten angegebenen Weise mit Uebermangansäure zu behandeln ist. Bei Zimmertemperatur dauert dieses Verfahren jedenfalls nicht so lange als das bisherige, ist aber fast mühelos und gestattet, da jede Explosionsgefahr ausgeschlossen ist, grössere Mengen von Graphit auf einmal in Angriff zu nehmen.

Moissan erreichte, wie oben angegeben, eine schnelle Oxydation des Graphits durch Anwendung wasserfreier Salpetersäure. Auch alle früheren Beobachter wiesen darauf hin, dass die Oxydation um so leichter erfolgt, je concentrirter, d. h. je wasserärmer die Salpetersäure und in Folge dessen dann auch die entstehende Chlorsäure ist. Daher drängte sich mir der Versuch auf, eine möglichste Concentration der Mischung in einfacherer Weise, etwa durch Zugabe eines stark Wasser entziehenden Mittels, zu bewirken. Als solches liegt nun allerdings concentrirte Schwefelsäure am nächsten, allein dieselbe erscheint ausgeschlossen, weil sie die Graphitsäure verändert und schliesslich zersetzt[1]). Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass die Behandlung von chlorsaurem Kalium mit concentrirter Schwefelsäure gerade die Darstellungsmethode des explosiven und darum möglichst zu vermeidenden Chlordioxyds ist. Zahlreiche Versuche zeigten jedoch, dass sie trotzdem hierzu verwendet werden kann. Dann braucht man aber durchaus keine rauchende Salpetersäure, sondern es genügt die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, eventuell, wenn man die Menge der Schwefelsäure etwas vermehrt, noch verdünntere[2]):

In eine auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte, in einer flachen Porzellanschale befindliche Mischung von einem Liter roher concentrirter Schwefelsäure mit $^1/_2$ L concentrirter Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht rührt man zunächst 25 g aufgeblähten Graphit und dann allmählig in beliebigen Zwischenräumen etwa 450 g chlorsaures Kalium ein. (Je schneller man das chlorsaure Kalium hinzugiebt und je höher die Temperatur ist, desto schneller verläuft zwar die Oxydation, allein desto mehr ist auch chlorsaures Kalium hierzu erforderlich, da sich dabei die Chlorsäure theilweise von selber zersetzt.) Nach Zugabe desselben empfiehlt es sich, gelegentlich die Masse aufzurühren, um noch etwa am Boden befindliches chlorsaures Kalium in Lösung zu bringen. Hat die starke Gasentwickelung nachgelassen

[1]) conf. Gottschalk l. c.

[2]) Ob die Salpetersäure überhaupt nothwendig ist, habe ich noch nicht geprüft, doch dürfte die Mischung bei Weglassung derselben leicht zu dickflüssig werden, da man die Schwefelsäure wohl nicht allzusehr mit Wasser verdünnen darf.

und wird eine Probe mit Uebermangansäure rein gelb, so giesst man das Ganze in viel Wasser, lässt absitzen, decantirt und behandelt nun wiederholt mit Wasser. Wenn die löslichen Producte grossentheils entfernt sind, schwillt bei Zugabe neuen Wassers jedesmal ein Theil des Oxydationsproductes stark an und bleibt in schleimigem Zustande suspendirt, sodass die überstehende Flüssigkeit auch nach längerem Absitzen getrübt bleibt. Da durch Entfernung derselben kein bemerkenswerther Verlust entsteht, decantirt man wie vorher. Sind die reducirend wirkenden Zersetzungsproducte der Chlorsäure (und Salpetersäure) vollständig ausgewaschen, so erfordert die Ueberführung des grünen Productes in Graphitsäure nur sehr wenig Uebermangansäure. Die Gewichtsmenge habe ich nicht genauer festgestellt, doch genügen bei Anwendung von 25 g Graphit reichlich 7 g übermangansaures Kalium. Dieselben werden unter Erwärmen in 120 ccm Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure (15 ccm conc. Schwefelsäure, 75 ccm Wasser) versetzt und nunmehr zum grünen, wieder in eine Porzellanschale gebrachten Producte hinzugegeben. Alsdann erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Rothfärbung, versetzt mit Wasserstoffsuperoxyd (oder Salzsäure mit oder ohne Alkohol) und lässt noch einige Zeit stehen, wobei man ebenso, wie vorher nach Zusatz der Uebermangansäure, gelegentlich die Masse durcheinander rührt. Die nunmehr fertige Graphitsäure wird nach Gottschalk mit verdünnter Salpetersäure (1.28 spec. Gewicht), dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet.

Was die Zeit anbelangt, welche der Graphit nach diesem Verfahren zur Oxydation erfordert, so ist sie im Vergleich mit den bisherigen Methoden äusserst kurz und hauptsächlich nur von der Geschwindigkeit der Zugabe des chlorsauren Kaliums abhängig. Verwendet man z. B. bei einer Temperatur von 20° nur 1 g Graphit, 40 ccm Schwefelsäure (oder etwas mehr), 20 ccm Salpetersäure und 30 g chlorsaures Kalium und rührt in die Säuremischung zuerst das chlorsaure Kalium und, wenn sich dasselbe grösstentheils gelöst hat, den Graphit ein, dann zeigt derselbe bei öfterem Umrühren schon nach 5 Minuten eine deutliche Farbenwandlung, er bekommt einen Stich in's Bläuliche und Grünliche, ist nach 1/4 Stunde blaugrün und nach etwa einer Stunde ist das Product in der Oxydation so weit vorgeschritten, dass es mit Uebermangansäure sofort gelb wird. Bei Anwendung grösserer Mengen von Graphit jedoch ist es, wie oben angegeben, nothwendig, zuerst den Graphit und dann erst das chlorsaure Kalium allmählich innerhalb mehrerer Stunden oder sogar 1 bis 2 Tagen einzurühren, und zwar jedesmal, wenn die Gasentwickelung nachlässt.

Wie man sieht, ist auch hier wiederum jegliches Erwärmen der Chlorsäure enthaltenden Mischung überflüssig und daher sicher auch

bei Oxydationen im grösseren Maassstabe keine eigentliche Gefahr vorhanden. Doch empfiehlt es sich, schon bei Sommertemperaturen oberhalb 20° im Allgemeinen nicht mehr als 20—25 g Graphit gleichzeitig in einer Schale zu oxydiren. Wegen seiner voluminösen Beschaffenheit, sowie in Folge der fortwährenden Gasentwickelung der Mischung bleibt derselbe grösstentheils auf der Säure schwimmen, und es sammeln sich unter ihm leicht etwas grössere Mengen von Gasen an, welche in allerdings ziemlich harmloser Weise explodiren können, wenn bei nicht genügend schnellem Einrühren des chlorsauren Kaliums locale Ueberhitzung eintritt. Bei Anwendung grösserer Mengen vertheilt man daher den Graphit lieber auf zwei oder mehrere Schalen und stellt dieselben mit der zugehörigen Portion chlorsauren Kaliums in geringer Entfernung neben einander. Vor Zugabe neuen Oxydationsmittels werden in allen stets zuerst die vorhandenen Gasblasen durch vorsichtiges Umrühren beseitigt, sowie die Flüssigkeiten gut durchgerührt, um auch gelöste Gase einigermaassen zu entfernen, dann erst wird das chlorsaure Kalium eingerührt, derart, dass es möglichst schnell von der Flüssigkeit bedeckt wird. Während dessen soll natürlich auch der Abzug[1]) nicht allzusehr mit Gasen angefüllt sein. Bei wenig über 0° liegenden Temperaturen kann man aber zweifellos 50—100 g Graphit unter gleichzeitiger Reduction der Flüssigkeitsmenge in einer Schale oxydiren. Ich gedenke darüber im nächsten Winter nähere Versuche anzustellen.

Dass bei Anwendung dieses Oxydationsverfahrens keine Gefahr vorhanden ist, wenn man die angegebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, habe ich mich durch zahlreiche Versuche unter für eine Explosion günstigen Bedingungen überzeugt. So habe ich z. B. in eine Mischung von 1400 ccm Schwefelsäure, 700 ccm Salpetersäure und 35 g Graphit, bei meist oberhalb 20° liegender Temperatur und theilweise sogar im directen Sonnenlichte innerhalb 24 Stunden 660 g chlorsaures Kalium eingerührt. Es erfolgte keine Explosion. Als ich nach weiterem zwölfstündigem Stehen die erste Probe entnahm, ergab sich, dass die Oxydation bereits beendigt war. Absichtlich herbeigeführte Explosionen zeigten, dass sie ganz ungefährlich sind, wenn nur die Augen geschützt sind, denn bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt niemals Explosion durch die ganze Masse hindurch, sondern es verpuffen lediglich die Gase, die sich unter dem Graphit angesammelt haben oder sich bereits in der Luft befinden. Ein bemerkenswerther Substanzverlust tritt dabei ebenfalls nicht ein, da wegen der rein oberflächlichen Verpuffung niemals die Schale zertrümmert wird.

[1]) Ich habe in Ermangelung für diesen Zweck genügend geeigneter Abzüge sämmtliche Versuche im Freien ausführen müssen.

Um eine schnelle und gleichmässige Oxydation des Graphits zu ermöglichen, sowie um ihn von gröberen Verunreinigungen zu befreien, ist derselbe vorher in möglichst feine Vertheilung zu bringen. Zu diesem Zwecke sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Wendet man wieder Mischungen von Schwefelsäure, Salpetersäure und chlorsaurem Kalium an, so kommt man bei der Verarbeitung grösserer Mengen Graphits auf folgende Weise wohl am einfachsten zum Ziele. Man trägt in eine Mischung von 300 ccm roher conc. Schwefelsäure und 100 ccm conc. Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) zunächst 50 g gemahlenen Ceylongraphit (oder besser ebenfalls käuflichen Graph. ceylon. alcoh.) und alsdann in kurzen Zwischenräumen unter häufigem Umrühren 100 g chlorsaures Kalium ein und lässt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Darauf giebt man die Masse in Wasser und verfährt nach dem Auswaschen in bekannter Weise, indem man den Graphit in einer möglichst grossen Metallschale portionenweise rasch zum Glühen erhitzt, die aufgeblähte Masse nach dem Erkalten in Wasser rührt und den schwimmen bleibenden Theil zur weiteren Oxydation verwendet. Die aus solchem Graphit erhaltene Graphitsäure ist für qualitative Zwecke durchaus genügend rein, für quantitative müsste der Graphit zur vollständigen Entfernung von Kieselsäure und Silicaten nach dem Aufblähen und Beseitigen des gröberen Sandes noch mit Aetzkali geschmolzen oder mit Flusssäure behandelt werden. Letztere kann man übrigens auch erst bei dem grünen Producte, vor der weiteren Oxydation mit Uebermangansäure, anwenden.

Das Ergebniss der vorliegenden Abhandlung ist nun in Kürze folgendes: Fein vertheilter Ceylongraphit geht bei Behandlung mit einer geeigneten Mischung von Schwefelsäure, Salpetersäure und chlorsaurem Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell in ein grünes Product über, das mit einer geringen Menge von Uebermangansäure sofort in gelbe Graphitsäure überführbar ist. Da keine Erwärmung der Chlorsäure enthaltenden Mischung stattfindet, kann man ohne Gefahr mit verhältnissmässig grossen Substanzmengen arbeiten. Berücksichtigt man nun, dass nach Brodie der Graphit beim Uebergange in Graphitsäure an Gewicht zunimmt, dass also die Ausbeute eine sehr gute, sowie, dass das gesammte Arbeitsverfahren höchst einfach und mit jederzeit im Laboratorium vorhandenen, billigen Substanzen auszuführen ist, so kann man in Anbetracht der bisherigen langwierigen Methoden die Graphitsäure nunmehr wohl eine leicht zugängliche Substanz nennen.

Freising bei München. Chem. Laborat. d. kgl. Lyceums.

## 247. G. Plancher: Ueber die Methylirung der Indole.

(Eingegangen am 13. Mai.)

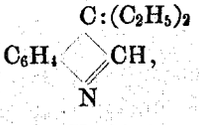
Aus einer langen Reihe von Versuchen, welche von E. Fischer begonnen[1]) und in diesem Laboratorium fortgesetzt sind, ergiebt sich, dass durch Einwirkung des Methyl- resp. des Aethyl-Jodids auf Methylketol[2]) zwei Reihen homologer Basen entstehen. Für die Anfangsglieder dieser beiden Reihen

$$C_{12}H_{15}N \text{ und } C_{15}H_{21}N$$

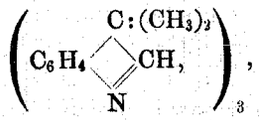
nahm man auf Grund der Fischer'schen Ansicht die Constitution eines Trimethyl- resp. eines Triäthyl-Dihydrochinolins an. Durch Reduction gelangte man zu den Basen $C_{12}H_{17}N$ und $C_{15}H_{23}N$, für welche man analog die Formel eines Trimethyl- resp. Triäthyl-Tetrahydrochinolins aufstellte. Durch Einwirkung von Jodäthyl erhält man ausserdem auch eine Base $C_{13}H_{17}N$, welche das Alkyl nicht am Stickstoff angelagert enthält, und die man für ein Diäthyldihydrochinolin gehalten hat[3]).

Diese Base nun war Gegenstand eingehender Untersuchungen, bei deren Verlauf ich eine Beobachtung machte, welche mich an der Chinolinformel zweifeln und mich annehmen liess, dass die Base wie alle sogen. Dihydrochinoline wahrscheinlich als ein Indolderivat zu betrachten sei.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gab diese Base in der Wärme eine Säure $C_{13}H_{15}NO_2$, während sie in der Kälte beständig gegen das Reagens ist. Die Säure verliert Kohlensäure und geht über in die Base:



welche mit der Brunner'schen Verbindung:

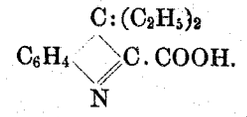


homolog ist[4]). Durch Einwirkung von Kali auf die Jodmethylverbindung der Base und darauf folgende Einwirkung von Bromwasser gelangt man zum Diäthylmethyloxyindolin und zum Diäthylmethyldi-

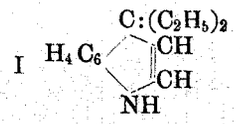
[1]) Ann. d. Chem. **242**, 348.
[2]) Gazz. chim. **27**, a, 411. Diese Berichte **29**, 2481.
[3]) Gazz. chim. **27**, a, 397. Diese Berichte **29**, 2477.
[4]) Monatsh. f. Chem. **16**, 851 und **17**, 254.

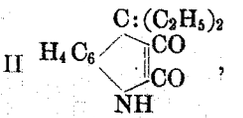
bromindolinon. Die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen stimmen genau mit denjenigen der Brunner'schen Homologen überein[1]).

Die Säure $C_{13}H_{15}NO_2$ hätte darnach die Formel:

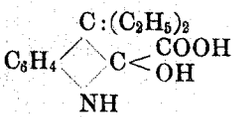


Will man sich den Uebergang eines Dihydrochinolins in eine Säure obiger Constitution erklären, so stösst man auf eine Reihe von Schwierigkeiten. Man könnte annehmen, dass man von der Base (Formel I) zu einem Diketon (Formel II):

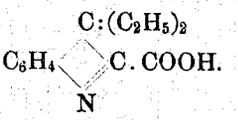




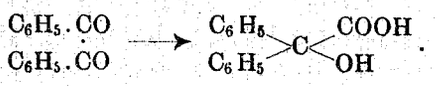
von letzterem zur Oxysäure:



und schliesslich durch Wasseraustritt zur eigentlichen Säure gelangt:

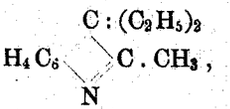


Ein derartiger Uebergang würde nicht ohne Beispiel sein, da es ja bekannt ist, dass Benzil durch Einwirkung von alkoholischem Kali in Benzilsäure übergeht[2]):



Eine solche Erklärung erscheint jedoch nicht vollkommen befriedigend.

Es war angemessener, der Base $C_{13}H_{17}N$ folgende Formel zu geben:



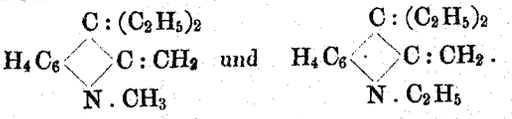
welche ein viel klareres Bild des Vorganges giebt.

---

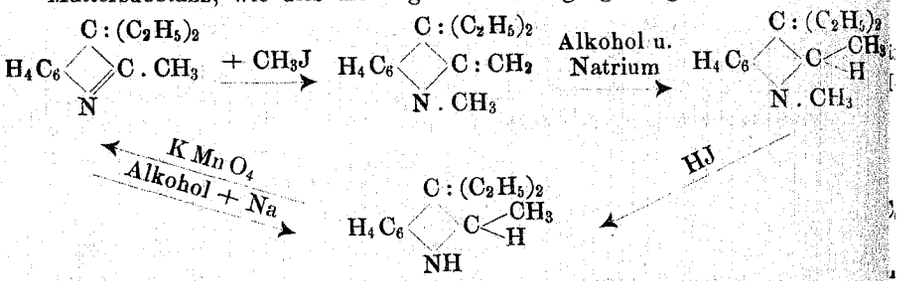
[1]) Monatsh. f. Chem. **17**, 253. Piccinini, Gazz. chim. **27**, a, 473.

[2]) Klinger, diese Berichte **19**, 1863.

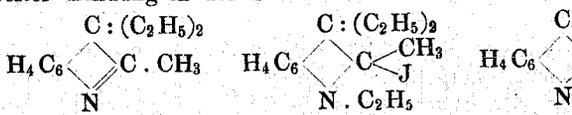
Für die Basen $C_{14}H_{19}N$ [1]) und $C_{15}H_{21}N$ [2]), welche man durch Behandeln mit Jodmethyl resp. Jodäthyl aus der vorhergehenden erhält, ergeben sich, wenn man von der Chinolinformel absieht, folgende Formeln:



Eine solche Formulirung ist aber ebenfalls nicht einwandsfrei, wie man dies weiter unten sehen wird. Auf alle Fälle ist sie vorzuziehen, weil man für die entstehende Base eine Structur nicht anzunehmen braucht, welche verschiedenartig ist von derjenigen der Muttersubstanz, wie dies die folgenden Uebergänge zeigen:



Die Einwirkung des Jodalkyls liesse sich in folgender Weise erklären. Das Jodalkyl wird zuerst addirt; das so entstehende Additionsproduct spaltet, mit Alkali behandelt, ein Molekül Jodwasserstoff ab auf Kosten des Wasserstoffatomes des Methyls unter doppelter Bindung in der Seitenkette:



Diese Auffassung lässt sich auch auf die durch Einwirkung von Methyljodid erhaltenen Basen ausdehnen. In dieser letzteren Reihe fehlte bis jetzt ein Glied, welches der Base $C_{13}H_{17}N$ entspricht. Ich bin auf nachstehendem Wege zu diesem gelangt.

Von den sogenannten tertiären Tetrahydrochinolinen kann man vermittelst der Jodwasserstoffsäure zu den entsprechenden secundären Basen gelangen. Nachstehende Formeln erläutern dies.

[1]) Ann. d. Chem. **242**, 361.

[2]) Gazz. chim. Ital. **27**, a, 403. Diese Berichte **29**, 2479.

Die secundäre diäthylirte Base wurde aber auch durch Reduction der Base $C_{13}H_{17}N$ erhalten, und neuerdings habe ich gefunden, dass auch der entgegengesetzte Uebergang unter Anwendung von Kaliumpermanganat bewerkstelligt werden kann. Bei Anwendung dieser letzten Reaction auf die secundäre Dimethylbase[1]) gelingt es, die Base $C_{11}H_{13}N$ zu erhalten.

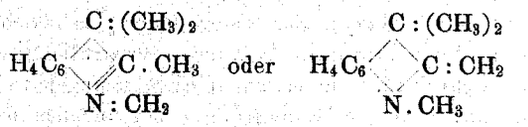
Wahrscheinlich bildet sich diese Base als secundäres Product bei Einwirkung von Jodmethyl auf Methylketol, wie dies Fischer gezeigt hat. (Ann. d. Chem. **242**, 359.)

Daher haben auch der Körper $C_{11}H_{13}N$ und die Fischer'sche Base $C_{12}H_{15}N$ (Trimethyldihydrochinolin) folgende Formeln:

Um einen strengeren Beweis für obenstehende Formeln zu bringen, habe ich die Synthese der Base $C_{11}H_{13}N$ und der Fischer'schen Base durch Condensation des Phenylhydrazons des Methylisopropylketons mit alkoholischer Chlorzinklösung und darauffolgende Methylirung ausgeführt. Dieselbe wurde von mir in der Chemiker-Zeitung mitgetheilt[2]).

In Anbetracht des vorläufigen Charakters jener Mittheilung habe ich von Aufstellung einer Constitutionsformel abgesehen und habe mir vorbehalten, die Reaction auf andere Ketone und substituirte Phenylhydrazine auszudehnen. Die jetzt von Brunner vorgeschlagene Formel lag ja auf der Hand, ich wollte aber dieselbe erst durch weitere Thatsachen stützen.

Die einfachste derartiger Reactionen ist offenbar die Synthese der Fischer'schen Base aus dem Methylphenylhydrazon des Methylisopropylketons, welche ich schon vor der Veröffentlichung Brunner's[3]) ausgeführt habe. Derselbe hält solche Synthesen für genügend beweisend, um für diese Basen die Formeln



aufzustellen, und glaubt, dass die von mir zuerst ausgeführte Synthese weniger sicher sei, weil die Methylirung unter Druck vor sich geht. Man wird indess dem schwachen Druck, entsprechend 30 cm Quecksilber, welchen man bei allen Methylirungen anwendet, um die Dämpfe des Jodmethyls im Apparate zurückzuhalten, kaum irgend einen Ein-

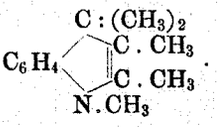
[1]) Gazz. chim. Ital. 23, b, 115.
[2]) Chem.-Ztg. **22**, 37. [3]) Diese Berichte **31**, 613.

fluss auf den Gang der Reaction zuschreiben dürfen. Uebrigens findet diese Reaction auch in der Kälte und ohne irgend welchen Druck statt.

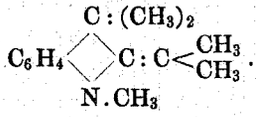
Die von Brunner veröffentlichte Synthese beweist im Wesentlichen nicht mehr, als die von mir schon veröffentlichte.

Um jene Einwände zu widerlegen, waren neue Versuche meinerseits nöthig, welche ich ausgeführt habe und nun beschreiben werde.

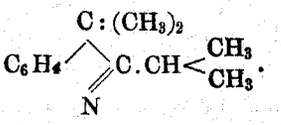
Durch weitere Behandlung der Fischer'schen Base gelangten Zatti und Ferratini[1]) zu einer Base $C_{14}H_{19}N$, welche Pentamethyldihydrochinolin sein und nachstehende Constitution haben sollte:



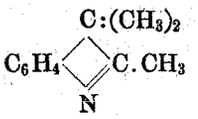
Nach der neueren Formulirung würde sie folgende Constitution haben:

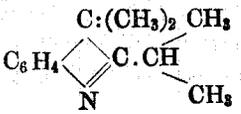


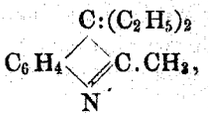
Analog der Fischer'schen Base müsste dieser Körper auch erhalten werden durch Condensation des Phenylhydrazons des Diisopropylketons und darauffolgende Methylirung unter intermediärer Bildung einer Base:



Es erhellt, dass man gegen diese Synthese nicht mehr die Einwände erheben kann, welche man der Synthese der Fischerschen Base entgegenhalten könnte. Eine Erweiterung des Kernes würde in diesem Falle nicht vor sich gehen können, wenn man nicht eine Wanderung eines Methyls der Isopropylgruppe annehmen will. Ich habe nun in der That diese Synthese verwirklicht und werde dieselbe unten beschreiben. Um etwaigen Einwendungen zu entgehen, führe ich gleich an, dass die Methylirung des Productes direct nach der Condensation bei niedriger Temperatur und ohne jeglichen Druck stattfand. Für die Basen:

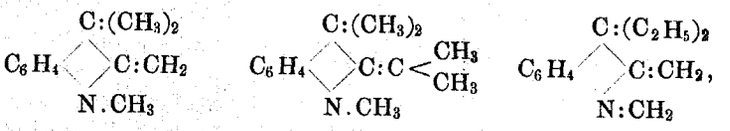






[1]) Gazz. chim. Ital. **21**, b, 326.

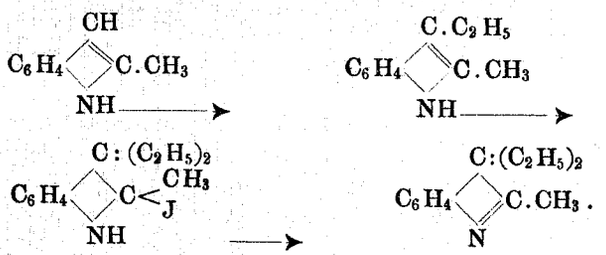
habe ich nun den Namen Indolenine in Vorschlag gebracht und für die Basen vom Typus der Fischer'schen,



kann man den Namen Alkylenindolin an Stelle der Bezeichnung: »tertiäre Dihydrochinoline« einführen.

Diese Bezeichnungen werden sowohl in dieser Mittheilung als auch in den folgenden gebraucht, in welchen ich einige Male die ersteren pseudosecundäre Basen im Gegensatz zu den letzteren nennen werde.

Der Uebergang des Methylketols zum Indolenin kann in den einzelnen Phasen durch die nachstehende Reihe von Formeln erklärt werden, welche die Einwirkung des Jodäthyls erläutern, bei welcher sämmtliche Zwischenproducte erhältlich sind:



Von dem Uebergange der Indolenine zu den Alkylindolinen ist schon weiter oben gesprochen.

Die Frage ist jedoch noch durchaus nicht vollständig abgeschlossen und weit umfangreicher, als Hr. Brunner glaubt.

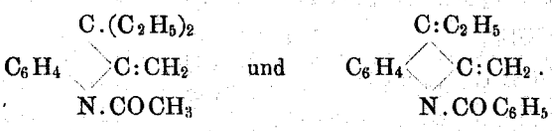
Die von ihm angeführten Beweise gegen die Chinolinformel sind die allereinfachsten und konnten sicher Demjenigen nicht entgangen sein, der schon so lange Zeit auf diesem Gebiete arbeitet; Hr. Brunner kann versichert sein, dass die zweite der Formeln, welche er vorgeschlagen hat, vor langer Zeit im hiesigen Laboratorium in Erwägung gezogen war. Diese Formel wurde deshalb bis jetzt nicht veröffentlicht, weil sie für viele Thatsachen, die Hrn. Brunner nicht bekannt sein konnten, keine ganz befriedigende Erklärung giebt. Die Formel mit der Methylengruppe am Stickstoff glaube ich in einer Arbeit, die demnächst in den Rendiconti della R. Accademia dei Lincei erscheinen wird, widerlegt zu haben.

Diese Thatsachen mögen im Folgenden erwähnt werden.

1. Das Diäthylmethylindolenin ($\gamma$)-Diäthyldihydrochinolin) giebt ein Acetylderivat[1]), welches nicht gut definirt ist, ferner ein gut

[1]) Gazz. chim. Ital. **27**, a, 398; diese Berichte **29**, 2477.

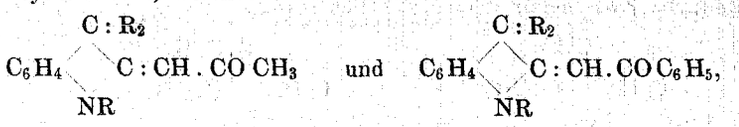
charakterisirtes Benzoylderivat[1]), denen beiden die nachstehenden Formeln entsprechen:



Dieselben verseifen sich leicht mit alkoholischem Kali unter Bildung der Ausgangsbase und sind in alkoholischer Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig.

Das am Stickstoff acetylirte Derivat kann durch Erwärmen in ein am Kohlenstoffatom acetylirtes Derivat übergeführt werden, welches durch alkoholisches Kali nicht verändert wird, aber beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Base zurückbildet.

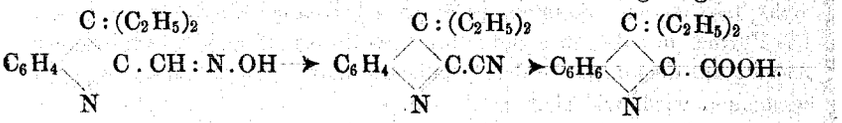
Die Methylenindoline dagegen geben gut krystallisirte Acetyl- und Benzoyl-Derivate, welchen die nachstehenden Formeln:



zukommen dürften, weil dieselben durch Chlorwasserstoffsäure und nicht durch Kali[2]) verseift werden und ferner sich mit Benzaldehyd, wie die echten Ketone[3]), condensiren. Dieselben sind ebenfalls beständig gegen Permanganat. Dieser Umstand, welcher gegen die Existenz einer Aethylenbindung zu sprechen scheint, findet sich nicht bei den Basen, von denen diese Derivate sich ableiten.

2. Die Fischer'sche Base reagirt mit Benzaldehyd und mit salzsaurem Diazobenzol[4]) unter Bildung von Derivaten, welche in allem den entsprechenden Körpern ähnlich sind, welche das Methylketol[5]) unter denselben Bedingungen und mit denselben Reagentien liefert. Die Methylenwasserstoffe werden daher dieselben Eigenschaften wie die Pyrrolwasserstoffatome des Indols haben.

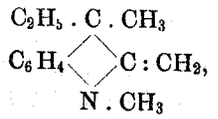
3. Das Diäthylmethylindolenin liefert, mit salpetriger Säure behandelt, ein Oxim, welches bei 169° schmilzt und durch Essigsäureanhydrid ein Nitril bildet, von dem man durch Verseifung zur selben Säure $C_{13}H_{15}NO_2$, welche weiter oben erwähnt wurde, gelangt.



[1]) Gazz. chim. Ital. **27**, a, 400; diese Berichte **29**, 2478.
[2]) Gazz. chim. Ital. **27**, a, 412; diese Berichte **29**, 2481.
[3]) Gazz. chim. Ital. **24**, b, 300. [4]) Ibid. **24**, b, 194—195.
[5]) Ann. d Chem. 242.

(Das Trimethylindolenin verhält sich ebenso, wie aus Versuchen erhellt, die noch im Gange sind.) Eine Reaction, die ebenfalls mit der neuen Formel sich nicht leichter erklären lässt.

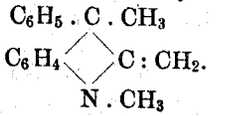
4. Sowohl durch Einwirkung von Jodäthyl auf *N*-α-β-Trimethylindol, als auch durch Einwirkung des Jodmethyls auf die beiden Isomeren α-Aethyl-β-methyl- und α-Methyl-β-äthyl-Indol erhält man die gleiche Base $C_{13}H_{17}N$, welche die Constitution, die durch nachstehende Formel ausgedrückt ist, hat:



weil dieselbe beim Oxydiren ein β-β-Aethylmethyl-*N*-methylindolinon, welches durch sein Dibromderivat charakterisirt wurde, liefert.

Man müsste hier daher eine Wanderung der Alkyle annehmen.

5. Ferner bildet sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf α-Phenylindol eine Base, welche nachstehende Constitution haben muss, da sie sich wie die anderen Methylenindoline verhält.



Auch hier muss man die Wanderung der Phenylgruppe annehmen.

Das Verhalten der Basen, die aus den Indolen durch Alkylirung entstehen, bietet somit noch manches, was durch ein weiteres Studium festgestellt und erklärt werden muss. Vorläufig kann man daher die Frage nach ihrer Constitution nicht als vollkommen erledigt betrachten. In Anbetracht der langen Arbeit, welche im hiesigen Laboratorium diesem Gebiete gewidmet wurde, möchte ich Hrn. Brunner bitten, die weitere Verfolgung der hier angedeuteten Fragen und das nähere Studium der in dieser vorläufigen Mittheilung erwähnten Körper uns überlassen zu wollen.

## Experimenteller Theil.

### Oxydation von ββ-Diäthyl-α-methylindolin (γγ-Diäthyltetrahydrochinolin). — ββ-Diäthyl-α-methylindolenin (γγ-Diäthyldihydrochinolin).

1.90 g des Chlorhydrates vom Schmp. 217° [1]) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm 50-procentiger Kalilösung versetzt. Man setzt genügend Eis in Stückchen hinzu und schüttelt stark um. Sodann versetzt man mit kleinen Portionen Permanganatlösung von

[1]) Ciamician und Plancher, Gazz. chim. Ital. **27**, a, 404. Diese Berichte **29**, 2480.

2 pCt., bis die violette Farbe stehen bleibt. Das Reactionsproduct äthert man aus und reinigt durch Destilliren in strömendem Wasserdampf. Man erhält auf diese Weise eine Base, die leichter als Wasser ist, mit Salzsäure ein Salz bildet, mit Pikrinsäure ein Pikrat, das, aus Alkohol umkrystallisirt, bei etwa 189—190° schmilzt. Wie sich nun aus dem Schmelzpunkt und seinen anderen Eigenschaften ergiebt, ist dies das Pikrat des $\beta\beta$-Diäthyl-$\alpha$-methylindolenins [1]). Durch Kali wird die freie Base isolirt, welche an dem charakteristischen, campherähnlichen Geruch erkennbar ist.

Oxydation von $\beta\beta\alpha$-Trimethylindolin ($\gamma\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolin). — $\beta\beta\alpha$-Trimethylindolenin ($\gamma\gamma$-Dimethyldihydrochinolin).

Die Oxydation nimmt man in der oben beschriebenen Weise vor, ebenfalls vom salzsauren Salze ausgehend, welches bei 198—199° schmilzt [2]). Das Pikrat, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet durchsichtige, gelbe Nadeln, welche in diesem Lösungsmittel wenig löslich sind. Schmp. 158°.

$C_{11}H_{13}N(C_6H_2(NO_2)_3OH)$. Ber. C 52.58, H 4.12.
Gef. » 52.44, » 4.22.

Der Zusammensetzung nach entspricht es dem Pikrat eines Trimethylindolenins, $C_{11}H_{13}N$. Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base ist farblos und hat einen safranähnlichen, etwas stechenden Geruch. Dieselbe ist beständig gegen Kaliumpermanganat und bräunt sich nicht an der Luft; ihre Eigenschaften sind denen der entsprechenden Diäthylverbindung vollkommen ähnlich.

Condensation des Phenylhydrazons vom Methylisopropylketon mit Zinkchlorid.

$\beta\beta\alpha$-Trimethylindolenin ($\gamma\gamma$-Dimethyldihydrochinolin).

Das Phenylhydrazon des Methylisopropylketons entsteht bei gewöhnlicher Temperatur. Der Siedepunkt liegt bei 175—176° unter 47 mm Druck. 20 g des Hydrazons erwärmt man auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 70 g granulirtem Zinkchlorid in 45 g absolutem Alkohol 8 Stunden lang im Wasserstoffstrome. Nach dem Abkühlen der Masse verdünnt man mit 150 ccm 2-procentiger Salzsäure. Es scheidet sich schnell eine Doppelverbindung der Base mit Zinkchlorid aus in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers, welches man durch Krystallisation aus absolutem Alkohol reinigt. Es bildet farblose, bei 225° fast ohne Veränderung schmelzende Prismen. Der Analyse nach entspricht der Körper der Formel $(C_{11}H_{13}N)_2ZnCl_2$. Beim Behandeln mit wässrigem Kali scheidet sich eine ölige Base

[1]) Gazz. chim. 27, a, 399. Diese Berichte 29, 2478.
[2]) A. Ferratini, Gazz. chim. Ital. 23, b, 115.

ab, welche mit Aether extrahirt und dann destillirt wurde. Der Siedepunkt liegt bei 227—229° unter gewöhnlichem Druck. Die Base stellt eine farblose bewegliche Flüssigkeit dar, welche dieselben Eigenschaften zeigt, wie die durch Oxydation von $\beta\beta\alpha$-Trimethylindolin erhaltene Base. Sie giebt ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat; das Pikrat vom Schmp. 158° ist mit dem oben erwähnten identisch.

$C_{11}H_{13}N$ ($C_6H_2(NO_2)_3OH$). Ber. C 52.58, H 4.12.
Gef. » 52.55, » 4.55.

Dieses Salzes bedienten wir uns zur Herstellung der reinen Base, deren Siedepunkt bei 228—229° unter 744 mm Druck liegt. Sowohl die Analyse, als auch die Molekulargewichtsbestimmung entsprechen der Formel $C_{11}H_{13}N$.

$C_{11}H_{13}N$. Ber. C 82.02, H 8.17.
Gef. » 83.23, » 8.59.

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel: Benzol.
$C_{11}H_{13}N = 159$.

| Conc. | Temp.-Erniedrigung | Mol.-Gew. (k = 50) |
|---|---|---|
| 1. 1.0372 | 0.33 | 157 |
| 2. 2.2369 | 0.72 | 155 |

Hiernach ist dieser Körper identisch mit dem Trimethylindolenin.

Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylindolenin. $\beta\beta$-*N*-Trimethyl-$\alpha$-methylenindolenin (Trimethyldihydrochinolin).

Die Base reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyljodid. Die Reaction vollendet sich rascher beim Erwärmen am Rückflusskühler und unter Anwendung eines Drucks von 30 cm Quecksilber.

Das so erhaltene Jodmethylat wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und bildet dann farblose Prismen oder Blättchen, die bei 253° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist identisch mit dem Jodhydrat des Trimethyldihydrochinolins von Fischer.

$C_{12}H_{16}NJ$. Ber. C 47.84, H 5.36.
Gef. » 48.00, » 5.49.

Aus dieser Jodverbindung wird durch wässriges Kali eine farblose Base in Freiheit gesetzt, welche sich schnell an der Luft röthet und ein Pikrat vom Schmp. 148°[1]) giebt.

Condensation des Methylphenylhydrazons vom Methylisopropylketon. — $\beta\beta$-*N*-Trimethyl-$\alpha$-methylenindolenin (Trimethyldihydrochinolin).

Das Methylphenylhydrazon des Methylisopropylketons siedet bei 130—140° unter 40 mm. Ich behandelte 20 g des Phenylhydrazons mit

[1]) E. Fischer und Steche, Ann. d. Chem. 242, 355.

einer kalten Lösung von 60 g Zinkchlorid in 50 g Alkohol und liess die Mischung 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Am ersten Tage wurde die Mischung dicklich, und am Ende des zweiten Tages war sie fest geworden. Auf Zusatz von trocknem Aether schied sich die Zinkdoppelverbindung ab, welche an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und mit Aether ausgewaschen wurde. Die alkoholisch-ätherische Lösung enthält nun noch uncondensirtes Methylphenylhydrazon, man kann jedoch die Condensation zu Ende führen durch Abdestilliren des Aethers und Erwärmen der zurückbleibenden alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade. Sowohl aus dem oben erwähnten Niederschlage, als auch aus dem Rückstand der Lösung kann man durch Kali das Trimethyldihydrochinolin abscheiden, welches, in das Pikrat verwandelt, als solches den Schmelzpunkt 148° zeigt.

$C_{12}H_{15}N.(C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 53.75, H 4.48.
Gef. » 53.72, » 4.75.

Man erhält somit hier direct die Fischer'sche Base.

Condensation des Phenylhydrazons des Diisopropylketons mit Zinkchlorid. — α-Isopropyl-ββ-dimethylindolenin.

Die Condensation dieses Phenylhydrazons wurde in der beim homologen Körper beschriebenen Weise ausgeführt. Hierbei gelang es aber nicht, eine Zinkverbindung zu isoliren. Ich machte die ganze Masse mit wässriger Kalilauge alkalisch, extrahirte darauf mit Aether und trennte in gewöhnlicher Weise die gebildete Base von den nicht basischen Antheilen des Productes. Die Base wurde im Wasserstoffstrome destillirt; sie siedet zwischen 250° und 260° bei 750 mm. Das Destillat erstarrt zu einer krystallinischen Masse, aus Blättchen bestehend, gemengt mit einer öligen Masse. Durch Filtration trennt man die feste Verbindung vom Oele und kann nun durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther farblose Prismen von beträchtlicher Grösse erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 80°.

$C_{13}H_{17}N$. Ber. C 83.42, H 9.10, N 7.49.
Gef. » 83.14, » 9.19, » 7.65.

Diese Base kann daher als ein Isopropyldimethylindolenin angesehen werden. Dieselbe zeigt schwachen Geruch, die Dämpfe besitzen einen erfrischenden, zugleich stechenden Geruch, ähnlich dem der beiden anderen Indolenine. Die Base bildet Salze mit verdünnten Säuren. Das bromwasserstoffsaure Salz ist krystallinisch. Die Base färbt sich nicht an der Luft und ist beständig gegen Kaliumpermanganat.

Das Molekül entspricht der einfachen Formel.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode:
Lösungsmittel: Benzol.

| Concentration | Temperatur-Erniedrigung | Mol.-Gew. (k = 50) | |
|---|---|---|---|
| 1. 0.5381 | 0.1450 | 186 | gef. |
| 2. 1.4578 | 0.4025 | 181 | gef. |
| | | $C_{13}H_{17}N$: 187 | ber. |

## Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylisopropylindolenin.

### α-Isopropyliden-ββ-*N*-trimethylindolin (Pentamethyldihydrochinolin).

Jodmethyl wirkt schon bei niedriger Temperatur und unter gewöhnlichem Druck auf die Base ein. Erwärmt man aber auf 100° 2 Stunden lang im Einschlussrohr, so erhält man das gleiche Product vollständiger und schneller. Das gebildete Jodmethylat ist fest. Es wird mit trocknem Essigester gewaschen, darauf entfärbt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Dies muss man öfters wiederholen und möglichst rasch dabei arbeiten, um Oxydation zu vermeiden. Der Körper bildet farblose Prismen oder Schüppchen vom Schmp. 185°.

$C_{14}H_{20}NJ$. Ber. C 51.05, H 6.12.
Gef. » 51.08, » 6.40.

Die Eigenschaften entsprechen denjenigen, welche Zatti und Ferratini[1]) beim Jodhydrat des Pentamethyldihydrochinolins fanden, nur dass der Schmelzpunkt des letzteren Präparates niedriger liegt, etwa bei 173°.

Diese Differenz ist meiner Meinung nach nur auf geringe Verunreinigungen ihres Präparates zurückzuführen, welches in einer Reaction erhalten war, die daneben noch andere Producte entstehen liess.

Behandelt man den Körper mit Kalilauge, so entsteht eine Base, welche sich sofort bei Luftzutritt röthet. Die Identität wurde nachgewiesen mittels des Pikrats vom Schmp. 148°, und vermittelst des Goldsalzes, das bei etwa 150° schmilzt. Der Synthese nach gehört der Base der Name: »Isopropylidentrimethylindolin«.

Die hier angedeuteten Versuche sollen am anderen Orte ausführlich beschrieben und fortgesetzt werden.

Bologna, den 9. Mai 1898.

[1]) Gazz. chim. Ital. **21**, b, 326.

## 248. Eug. Bamberger und Jan Lagutt: Ueber das Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen alkoholische Schwefelsäure und gegen Anilin.

[IX. Mittheilung über Hydroxylamine von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 6. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das eben erschienene Heft 22 der »Zeitschrift für Elektrochemie« enthält eine Abhandlung von Haber über die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols, in welcher die Bedeutung des Kathodenpotentials für die Reductionsenergie und damit für den Ablauf der Reductionsprocesse in mustergültiger Weise klargelegt wird[1]). Der Verfasser führt die Elektrolyse unter Anderem auch in alkoholisch schwefelsaurer Lösung aus und erhält bei dieser Versuchsanordnung (neben Azoxybenzol, Benzidin und Anilin, welche bereits früher von Häussermann und Elbs unter ähnlichen Bedingungen isolirt worden waren) Paraamidophenol und Paraphenetidin; ein besonderer Versuch belehrte ihn, dass diese Körper aus der Einwirkung der alkoholischen Schwefelsäure auf zunächst erzeugtes $\beta$-Phenylhydroxylamin hervorgegangen waren.

[1]) Bei dieser Gelegenheit darf vielleicht an die 1894 (diese Berichte **27**, 1550) von mir constatirte Thatsache erinnert werden, dass die Reduction des Nitrobenzols zum Phenylhydroxylamin durch die Zwischenstufe des Nitrosobenzols hindurchführt. Seitdem ist der analoge Ablauf der Reductionsphasen ($R.NO_2 \rightarrow R.NO \rightarrow R.NH.OH$) auch für andere Nitroverbindungen im hiesigen Laboratorium häufiger constatirt worden (vergl. Dissertationen von Blaskopf 1895, p. 18; von L'Orsa 1896, p. 30; von Hindermann 1897, p. 45; von Ter-Sarkissjanz (ungedruckt) etc.) Dieselbe Reactionsfolge ist nun auch von Haber für den elektrolytischen Reductionsprocess erwiesen.

Die Menge des Nitrosokörpers ist unter allen Umständen sehr gering, bisweilen aber hinreichend, um dem das Alphylhydroxylamin enthaltenden Aetherextract eine intensiv grüne Farbe zu ertheilen (vgl. Blaskopf, Dissert. p. 19, Szolayski, ungedr. Dissert.).

Ferner wies ich — ebenfalls 1894 (diese Berichte **27**, 1550) — darauf hin, dass sich unter den die Alphylhydroxylamine begleitenden Nebenproducten die entsprechenden Azoxykörper vorfinden; auch diese Beobachtung ist inzwischen von meinen Schülern gelegentlich der Reduction vieler anderer Nitrokörper bestätigt worden (beim $p$-Nitrotoluol von L'Orsa, Dissert. p. 30; beim $m$-Nitrotoluol von Ter-Sarkissjanz; beim $p$-Chlornitrotoluol von Dewas; beim $p$-Bromnitrotoluol von Stiegelmann, Dissert. p. 73; beim $m$-Bromnitrobenzol von Feilemann; beim Chlornitrotoluol, Schmp. 64—65°, von Szolayski etc.).

Die Entstehung von Azoxybenzol aus Nitrobenzol erklärt sich sehr einfach durch den früher erbrachten Nachweis (diese Berichte **30**, 2278), dass sich die beiden ersten Reductionsphasen, Nitrosoalphyle und Alphylhydroxylamine, rasch und glatt zu Azoxykörpern vereinigen.

Auch wir haben — und zwar schon vor geraumer Zeit — die Wechselwirkung zwischen Phenylhydroxylamin und alkoholischer Schwefelsäure studirt; unsere Ergebnisse, bereits im Sommer 1897 den Höchster Farbwerken zur Prüfung auf technische Verwerthbarkeit mitgetheilt, decken sich zum Theil mit denjenigen Haber's, zum Theil gehen sie über dieselben hinaus. Wir bringen sie — und gleichzeitig einige andere, von der Haber'schen Arbeit nicht berührte Beobachtungen — nachfolgend in Form eines kurzen Auszugs zur Veröffentlichung; die experimentellen Einzelheiten[1]) werden später mitgetheilt werden.

Auf das eigenthümliche

*Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen alkoholische Schwefelsäure*

wurden wir zuerst durch eine zufällige Beobachtung aufmerksam: wir constatirten, als wir die Base mit alkoholischem Anilinsulfat zusammenbrachten, eine Reihe von Reactionsproducten, welche ihrer Natur nach nur durch die gemeinsame Wirkung des Alkohols und der Schwefelsäure — ohne Antheilnahme des Anilins — erzeugt sein konnten. So ergab sich der folgende Versuch:

100 g Phenylhydroxylamin
2400 g Alkohol absol.[2])
50 ccm Schwefelsäure V.-G. 1.84

} wurden (zu 2 Portionen à 50 g Base) 26 Stunden auf kochendem Wasserbad digerirt.

Das Resultat der Verarbeitung enthält folgende Tabelle:

| | isolirt in g |
|---|---|
| Azoxybenzol[3]) | 14 |
| Paraphenetidin | 45.8 |
| Orthophenetidin | 8 |
| Paraamidophenol | 3.5 |
| Orthoamidophenol | 3.5 |

[1]) Ausführlich in der der Züricher Facultät eingereichten und demnächst im Druck erscheinenden Dissertation von Hrn. Lagutt.

[2]) Darunter wird stets käuflicher verstanden.

[3]) Dass das aus Phenylhydroxylamin erzeugte Azoxybenzol von geringen Mengen Azobenzol begleitet ist, habe ich im Verlauf der letzten Jahre so häufig constatirt, dass ich es in der Folge für unnöthig hielt, jedesmal von Neuem auf die Gegenwart von Azobenzol zu prüfen.

Verschiedene Experimentatoren, welche sich mit Phenylhydroxylamin beschäftigt haben, heben hervor, dass sie bei ihren Versuchen Azoxybenzol erhalten haben. Dazu sei mir die Bemerkung gestattet, dass ich — so lange und in welcher Richtung immer ich das Phenylhydroxylamin untersuche — dem Azoxybenzol auf Schritt und Tritt begegne. Wer sich überhaupt mit Alphylhydroxylaminen beschäftigt, wird kaum vermeiden können, fortwährend auf die entsprechenden Azoxyverbindungen zu stossen. Die einzige Ausnahme bildet das Mesitylhydroxylamin, dessen Azoxyderivat bisher überhaupt nicht darzustellen gelang.

| | isolirt in g |
|---|---|
| Anilin | 4 |
| Dunkles fluorescirendes Oel | 2 |
| Nitrobenzol, Phenol ? | Spuren |
| Semidinartige Basen (wahrscheinlich *p*-Amidodiphenylamin) | unwägbar |
| Farbstoff | nicht bestimmt |

Diesen Zahlen — und ebenso den weiter unten mitgetheilten — kommt begreiflicher Weise nur eine approximative Bedeutung zu, denn die Trennung der verschiedenen Körper ist durchaus keine quantitative und ihre Reindarstellung nicht ohne Substanzverlust durchführbar. Ohne an dieser Stelle auf die etwas mühsame und nur durch entsprechende Vorarbeiten ermöglichte Methode der Aufarbeitung einzugehen, begnügen wir uns mit kurzen Angaben über die Identificirungsmittel, deren wir uns bedienten:

1. Azoxybenzol, Schmp. 36°. Levin'sche Reaction.
2. Paraphenetidin, Sdp. 244—245°. Schmp. des Chlorhydrats 235°.
   Ber. C 70.07, H 8.03.
   Gef. » 70.39, » 8.15.
   Benzoyl-*p*-phenetidin, Schmp. 171—172°.
   Ber. C 74.69, H 6.22.
   Gef. » 74.79, » 6.42.
   Acetyl-*p*-phenetidin, Schmp. 133.5—134°.
3. Orthophenetidin, Sdp. 228—229°.
   Ber. C 70.07, H 8.03.
   Gef. » 69.86, » 8.35.
   Acetyl-*o*-phenetidin, Schmp. 77.5—79°.
4. Paraamidophenol, Schmp. 185—185.5°. Typische Reactionen.
5. Orthoamidophenol, Schmp. 173—174°. Typische Reactionen.
   Acetyl-*o*-amidophenol, Schmp. 205—205.5°.
   Ber. C 63.57, H 5.96.
   Gef. » 63.80, » 6.38.
6. Anilin, Sdp. 184°. Typische Reactionen.
   Acetanilid, Schmp. 114—115°.

Bemerkenswerth ist der Nachweis des Orthoamidophenols (und Orthophenetidins), denn unter der Einwirkung wässriger Schwefelsäure lagert sich Phenylhydroxylamin lediglich zu Paraamidophenol um — wenigstens nach den bisherigen Versuchen über diesen Gegenstand[1]). Da wir fürchteten, dass bei diesen die Gegenwart des Ortho-

[1]) Bamberger, diese Berichte **27**, 1349 und 1552; Wohl, ibid. **27**, 1432. Es ist übrigens wohl möglich, dass unter anderen Versuchsbedingungen auch die wässrige Schwefelsäure neben Para- zugleich Ortho-Amidophenol erzeugt, obwohl wir letzteres bisher immer nur bei Anwendung alkoholischer Säure erhalten haben.

amidophenols übersehen worden sei, wiederholten wir sie, ohne jedoch auch diesmal trotz eifrigen Suchens dem erwarteten Umlagerungsproduct zu begegnen. Unser Ansatz, bestehend aus:

38 g Phenylhydroxylamin
30 g Schwefelsäure V.-G. 1.84
360 g Wasser

lieferte nach dreimonatlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur lediglich folgende Substanzen:

| | |
|---|---|
| Azoxybenzol | 4 g |
| Farbstoff | 3 » |
| Anilin | 2—3 » |
| Paraamidophenol | 18 » |
| Diaminbasen (wahrscheinlich *p*-Amidodiphenylamin) | kaum 0.5 » |

Auf die Frage: »wie ist die Entstehung der beiden Phenetidine aus Phenylhydroxylamin unter der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure zu erklären«, wird später zurückzukommen sein; hier sei vorläufig bemerkt, dass sie nicht das Product der Esterificirung primär erzeugten Para- oder Ortho-Amidophenols sind, denn beide Körper ergaben keine nachweisbaren Mengen der entsprechenden Phenetidine, als sie unter möglichst genauer Einhaltung obiger Versuchsanordnung der gemeinsamen Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure unterworfen wurden.

Vielleicht ist die Reactionsfolge aber die umgekehrte: vielleicht wird Phenylhydroxylamin zunächst esterificirt und das Aethylderivat dann erst zum Phenetidin isomerisirt:

$$C_6H_5 . NH . OH \rightarrow C_6H_5 . NH . O C_2H_5 \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ O C_2H_5 \end{matrix}.$$

Zur Prüfung dieser Annahme wurden

15 g Phenylhydroxylamin
350 ccm Alkohol absol.
7 ccm Schwefelsäure V.-G. 1.84

ein viertel Jahr bei Zimmerwärme sich selbst überlassen. Das Resultat stimmte im Wesentlichen mit dem bei höherer Temperatur erzielten überein; der erhoffte Ester war nicht nachweisbar. Die isolirten Producte bestanden aus:

| | |
|---|---|
| Azoxybenzol | 2.4 g |
| Farbstoff | 0.5 » |
| Paraphenetidin | 4.9 » |
| Orthophenetidin | 0.8—0.9 » |
| Para- (und wahrscheinlich Ortho-) Amidophenol | 1 » |
| Anilin | 1 » |
| Semidinbasen und Harz | 1 » |

Ein weiterer Ansatz war in Bezug auf die Isolirung des gesuchten Phenylhydroxylaminesters ebenso erfolglos. Er bestand aus:

30 g Phenylhydroxylamin
20 g Salzsäuregas
660 g Alkohol absol.

welche nach anderthalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad lieferten:

| | |
|---|---|
| Neutrale Verbindungen (Azoxybenzol etc.) | 2.9 g |
| Paraphenetidin . . . . . | 10.4 » |
| Orthophenetidin . . . . . | 4.2 » |
| Parachloranilin [1]) . . . . . | 9.3 » |
| Orthochloranilin . . . . . | 2.1 » |
| Amidophenol . . . . . | wenig |
| Semidinartige Basen und Farbstoff . . | 1 g |
| Anilin . . . . . | nicht bestimmt |

Der Identitätsnachweis der wichtigeren Reactionsproducte war der folgende:

1. Paraphenetidin, Schmp. des Hydrochlorids 235°.
   Schmp. der Benzoylverbindung 171—172°.
   Schmp. der Acetylverbindung 133—134°.
2. Orthophenetidin, Schmp. der Acetylverbindung 78—79°.
3. Parachloranilin, Schmp. 70—71°.
   Schmp. der Acetylverbindung 177°.
4. Orthochloranilin, Schmp. der Acetylverbindung 83—84.5°.
   Ber. Cl 20.94, Gef. Cl 20.71.

Ausserdem wurde jeder dieser Körper durch seine typischen Reactionen identificirt.

Die Wiederholung desselben Versuches bei gewöhnlicher Temperatur ergab zwar eine mit salpetriger Säure ein Nitrosamin liefernde Base — indess in so winziger Menge, dass es unentschieden bleiben musste, ob hier der gesuchte Phenylhydroxylaminester vorlag.

Schliesslich haben wir noch ein aliphatisches Hydroxylamin, nämlich das β-benzylirte, der Einwirkung alkoholischer Salzsäure — 2 g Benzylhydroxylamin, 5 ccm 10-procentige alkoholische Salzsäure, 25 ccm absoluten Alkohol — 14 Stunden auf kochendem Wasserbad ausgesetzt in der Hoffnung, den in diesem Fall etwa entstehenden Ester, $C_6H_5 . CH_2 . NH . OC_2H_5$, isoliren und damit den analogen Vorgang beim Phenylhydroxylamin wahrscheinlich machen zu können. Das Resultat war aber auch hier negativ: das benzylirte Hydroxylamin zeigte sich im Wesentlichen unverändert.

*Einwirkung von Anilin auf Phenylhydroxylamin.*

Der in der Einleitung erwähnte Versuch über die Einwirkung von alkoholischem Anilinsulfat auf Phenylhydroxylamin hatte von unserem

[1]) Dass Phenylhydroxylamin durch Salzsäure in Parachloranilin verwandelt wird, habe ich schon vor längerer Zeit (diese Berichte 28, 251) beiläufig erwähnt. Inzwischen habe ich mich überzeugt, dass bei bestimmter Versuchsanordnung auch (neben Azoxybenzol) Orthochloranilin, sowie wahrscheinlich 2.4-Dichloranilin und Anilin erzeugt werden. Näheres über diese Versuche (und ebenso über die Einwirkung von Bromwasserstoff, welcher aus Phenylhydroxylamin Para- und Ortho-Bromanilin, 2.4-Dibromanilin und Anilin erzeugt) wird später mitgetheilt werden.

eigentlichen Arbeitsplan abgelenkt, indem er dazu führte, zunächst das Verhalten der Hydroxylaminbase gegen Alkohol und Schwefelsäure zu prüfen. Nach Erledigung dieser Aufgabe nahmen wir unser ursprüngliches Thema um so mehr wieder auf, als wir schon bei den ersten orientirenden Versuchen bemerkt hatten, dass Anilin und Phenylhydroxylamin unter Anderem semidinartige Basen[1]) mit einander erzeugen, unter welchen — die Farbreactionen liessen darüber keinen Zweifel — Paraamidodiphenylamin enthalten sein musste. Der Ertrag an diesen Condensbasen war aber äusserst gering, weil, wie sich in der Folge herausstellte, unter den anfangs gewählten Versuchsbedingungen das Phenylhydroxylamin entweder für sich selbst[2]) — ohne Mitwirkung der sonst anwesenden Stoffe — oder unter dem Einfluss der (in Form eines Anilinsalzes) anwesenden Mineralsäure zersetzt worden war. Da die Entstehung von Amidodiphenylamin aus Anilin und Phenylhydroxylamin,

$$C_6H_5 . NH_2 + C_6H_5 . NH . OH = NH_2 . C_6H_4 . NH . C_6H_5 + H_2O$$

geeignet schien, auf den in Bezug auf seine einzelnen Phasen noch unaufgeklärten Bildungsmechanismus gewisser Farbstoffe (wir denken vor allem an Anilinschwarz und Indulin) einiges Licht zu werfen[3]), so haben wir eine längere Versuchsreihe nicht gescheut, um die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen jene Basen am ungestörtesten zu gegenseitiger Umsetzung gelangen, unter welchen also Nebenreactionen vermieden werden. Der Erfolg unserer Bemühungen

---

[1]) Ich habe häufiger beobachtet, dass Phenylhydroxylamin (mit Wasserdampf äusserst schwer flüchtige und daher leicht von gleichzeitig entstandenem Anilin trennbare) Basen erzeugt, welche alle charakteristischen Reactionen des Paraamidodiphenylamins in so unverkennbarer Weise zeigen, dass ich die Identität mit letzterem für nahezu sicher halte.

Als Beispiel führe ich das (später eingehender zu erörternde) Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen Eisessig auf kochendem Wasserbad an; bei einem derartigen Versuch wurde neben den Hauptreactionsproducten, Azoxybenzol und Anilin (das theilweise in Acetanilid überging), in sehr geringer Menge eine Base von den oben genannten Eigenschaften gebildet, die ich mit Bestimmtheit glaube als *p*-Amidodiphenylamin ansprechen zu dürfen. Die Entstehung desselben aus Phenylhydroxylamin dürfte wohl immer auf die Wechselwirkung des letzteren mit zunächst erzeugtem Anilin zurückzuführen sein, vergl. den Text.

[2]) Phenylhydroxylamin (und analog verhalten sich die vielen anderen bisher im hiesigen Laboratorium dargestellten Alphylhydroxylamine, ausser Mesitylhydroxylamin) verwandelt sich, auf den Schmelzpunkt (81°) erhitzt, mit grosser Lebhaftigkeit in ein Gemisch von Azoxybenzol, Anilin und Wasser. Näheres später.

[3]) Vergl. die im gleichen Heft befindliche Mittheilung von Bamberger und Tscherner über Oxydation des Anilins (pag. 1522).

ist in folgender, jedenfalls noch sehr verbesserungsfähiger Vorschrift zusammengefasst:

Eine Auflösung von 75 g Phenylhydroxylamin in 100 g frisch destillirtem trocknem Anilin wird allmählich in eine auf etwa 130° erhitzte Mischung von 105 g Anilinchlorhydrat in 130 g Anilin eingetragen; zum Schluss wird mit 15 g Anilin nachgespült. Nach 40 Minuten langem Erhitzen auf die bezeichnete Temperatur ist kein Phenylhydroxylamin mehr nachweisbar. Aus der Schmelze liessen sich folgende Körper isoliren:

| | |
|---|---|
| Azoxy- (und Azo-)benzol . . . . . | 17—18 g |
| Farbstoffe . . . . . | 18—19 » |
| Benzidinsulfat . . . . . | 10 » |
| *p*-Amidodiphenylaminsulfat . . . . . | 8.6 » |
| *o*-Amidodiphenylamin und wenig Diphenylin(?) . . . . . | 6.4 » |
| Anilin . . . . . | nicht bestimmt |
| Basen vom Paraamidodiphenylamintypus (anilidirte Amidodiphenylamine)(?) . | sehr wenig |
| Chloranilin . . . . . | Spuren. |

Die Trennungs- und Isolirungs-Methoden werden später[1]) mitgetheilt werden. Hier nur die Identitätsnachweise der hauptsächlich in Betracht kommenden Reactionsproducte:

1. Benzidin, Schmp. 122—123°. Sämmtliche charakteristischen Reactionen.

Ber. N 15.22. Gef. N 15.53, 15.44.

Benzylidenbenzidin, Schmp. 230—231°.

Salicylidenbenzidin, Schmp. 258—260°.

2. Paraamidodiphenylamin, Schmp. 75°. Sämmtliche charakteristischen Reactionen.

Ber. N 15.22. Gef. N 15.71.

Salicyliden-*p*-amidodiphenylamin, Schmp. 119—120°.

3. Orthoamidodiphenylamin. Sämmtliche charakteristischen Reactionen.

Lieferte mit Ameisensäure: *N*-Phenylbenzimidazol, $C_6H_4<\begin{matrix}N.C_6H_5\\ \diagup\diagdown\\ N=\end{matrix}CH$,

farbloses, zähflüssiges Oel.

Ber. C 80.41, H 5.15, N 14.43.

Gef. » 80.64, » 5.74, » 14.80.

Mercurichloridsalz des Benzimidazols: weisse, atlasglänzende Nadeln, Schmp. 145—146.5°.

---

[1]) Ausführlich geschildert in der Dissertation von Hrn. Lagutt. Die »Farbstoffe«, welche vielleicht Azophenin und Induline enthalten, sind noch nicht untersucht worden.

Unter den Versuchen, welche die Einwirkung von Anilin auf Phenylhydroxylamin zum Gegenstand hatten und welche dem zuletzt besprochenen als vorläufige voraufgegangen waren, erwähnen wir hier nur einen: wir kochten

40 g Phenylhydroxylamin
125 g neutrales Anilinsulfat (34 pCt. $H_2SO_4$)
1000 g Wasser

$2^1/_2$ Stunden unter Rückfluss und erhielten — neben Azoxybenzol, Azobenzol etc. —

1. etwa 1.2 g Benzidin, Schmp. 122°,
   Benzylidenverbindung, Schmp. 230—231°;
2. annähernd 2 g Paraamidodiphenylamin, Schmp. 75°,
   Salicylidenverbindung, Schmp. 119—120°;
3. 11 g Paraamidophenol, Schmp. 185—185.5°,
4. fast 0.3 g Diphenylin(?),
   Acetylverbindung, Schmp. 200—201°,

und endlich sehr geringe Mengen einer zugleich basischen und sauren Substanz, welche die charakteristischen Reactionen eines Leukindophenols (Küpencharakter der alkalischen Lösung) so deutlich zeigte, dass wir geneigt sind, sie für *p*-Oxy-*p*-amidodiphenylamin, $OH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2$, zu halten; zu näherer Untersuchung reichte die verfügbare Menge leider nicht aus.

---

E. Bamberger: Nachtrag zu der Mittheilung[1]): »Ueber Nitrosoalphylhydroxylamine«.

Ich beschrieb vor Kurzem die Producte freiwilliger Zersetzung benzolischer Lösungen von Nitrosophenylhydroxylamin und gab bei dieser Gelegenheit an, dass sich ausser den in der citirten Arbeit namhaft gemachten Umwandlungsproducten noch andere (in sehr geringer Menge) in der Zersetzungsflüssigkeit befinden, welche später untersucht werden sollten[2]). Diese inzwischen ausgeführte Untersuchung hat zur Isolirung von Diphenyl geführt, welches mithin der Reihe der früher genannten Substanzen hinzuzufügen ist. Es entsteht in äusserst geringer Menge; aus 44 g Nitrosophenylhydroxylamin 0.3 g. Die allerletzten benzolischen Mutterlaugen, welche nach Entfernung der früher beschriebenen Producte hinterblieben, wurden zur Trockne gebracht und der stark nach Nitrosobenzol riechende Rückstand mit Sprit ausgekocht; beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich *p-p*-Dinitrodiphenylamin u. A. ab; die Lösung wurde nun eingedunstet und mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure 1—$1^1/_2$ Stunden unter Rückfluss gekocht. Bei nachfolgender Dampfdestillation gingen weisse atlasglänzende Blättchen über, welche, einmal aus siedendem

[1]) Diese Berichte 31, 574. [2]) ibid. Fussnote, 581.

Alkohol umkrystallisirt, chemisch reines Diphenyl mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften darstellten.

Ber. C 93.50, H 93.0.
Gef. » 6.50, » 6.4.

Ob das Diphenyl, was wahrscheinlich ist, bereits als solches in der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit enthalten ist oder aber durch Reduction erst erzeugt wird, lasse ich dahingestellt.

Die Untersuchungen über Alphylhydroxylamine werden fortgesetzt.

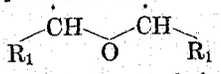
Zürich, Analyt.-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

---

## 249. P. Petrenko-Kritschenko: Ueber Tetrahydropyron-Verbindungen.

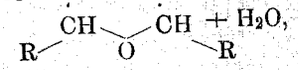
(Eingegangen am 13. Juni.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Einführung von Alkylen bei vielen Reactionen die Ringbildung befördert. Ich habe gezeigt, dass die Carboxalkylgruppen manche Reactionen in derselben Richtung beeinflussen. Während Claisen bei der Condensation des Acetons mit Aldehyden ungesättigte Ketone, $\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{CH}}\mathrm{R}.\mathrm{CO}.\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{CH}}\mathrm{R}'$, bekommen hat[1]), entstehen nach meinen Versuchen[2]) bei der Reaction der Aldehyde auf Acetondicarbonsäureester cyclische Verbindungen vom Typus: $\mathrm{CO_2R}.\overset{\cdot}{\mathrm{CH}}.\mathrm{CO}.\overset{\cdot}{\mathrm{CH}}.\mathrm{CO_2R}$



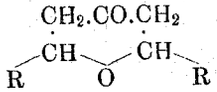
. Noch eleganter trat der Einfluss der Substituenten hervor beim Studium der Condensationsproducte der aromatischen Aldehyde mit Acetondicarbonsäure. Primäre Producte der Reaction sind unbeständige Ketonsäuren:

$$\mathrm{CO_2H}.\mathrm{CH_2}.\mathrm{CO}.\mathrm{CH_2}.\mathrm{CO_2H} + 2\,\mathrm{R}.\mathrm{CHO} = \mathrm{CO_2H}.\overset{\cdot}{\mathrm{CH}}.\mathrm{CO}.\overset{\cdot}{\mathrm{CH}}.\mathrm{CO_2H}$$



$+ \mathrm{H_2O}$,

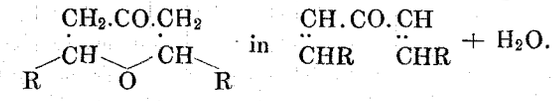
die unter Abspaltung von Kohlensäure Tetrahydropyronderivate von der allgemeinen Formel



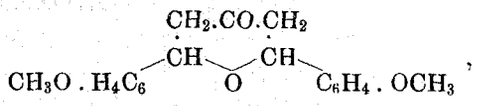
---

[1]) Ann. d. Chem. **223**, 137. [2]) Diese Berichte **29**, 994.

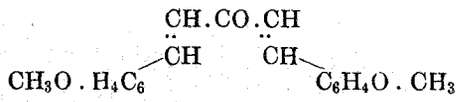
geben. Diese Hydropyrone entsprechen dem nicht substituirten Aceton und gehen bei gewissen Bedingungen glatt in die beständigere Form über.



Ein Beispiel dieser Umwandlung ist schon von mir beschrieben[1]); jetzt berichte ich über die Verbindung

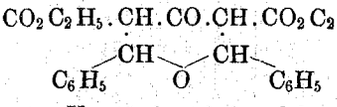


die ebenso leicht in das entsprechende ungesättigte Keton

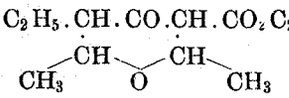


übergeht.

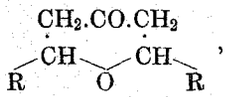
Im Einklange mit diesen Thatsachen steht das Ergebniss, dass Hydropyrone mit Substituenten neben der Carbonylgruppe,



und



unter Umständen, bei welchen Hydropyrone,



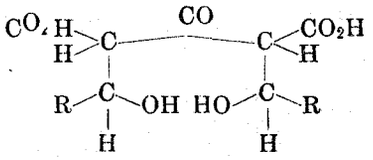
leicht umgewandelt werden, sich garnicht verändern. Es mag hinzugefügt werden, dass Hydropyrone nicht nur aus carboxylirten Acetonen gebildet werden; Vorländer hat gezeigt, dass alkylirte Acetone mit Aldehyden ebenso Hydropyrone geben[2]).

Wir stehen also scheinbar vor einer Thatsache von allgemeiner Bedeutung: Substituenten überhaupt, ungeachtet ihrer verschiedenen Charaktere (Alkyle, Carboxyle, Carboxalkyle), erleichtern den Verlauf der Reactionen, die zu cyclischen Verbindungen führen.

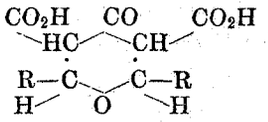
Das weitere Studium der Hydropyronverbindungen zeigte mir jedoch, dass die in der Rede stehende Regel nicht von allgemeiner Bedeutung ist; sie ist ein besonderer Fall des gegenseitigen Einflusses der Gruppen im Molekül, und dieser Einfluss kann bisweilen auch anders zum Ausdruck kommen. Bei den Condensationen des Benzaldehyds und des Methylsalicylaldehyds mit Acetondicarbonsäure bilden sich, nach Kohlensäure-Abspaltung, Hydropyron-Verbindungen; unter denselben Umständen geben aber *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd,

[1]) Diese Berichte **30**, 2081. [2]) Diese Berichte **29**, 1352.

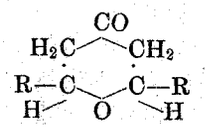
sowie *m*-Chlorbenzaldehyd ungesättigte Ketone. Man kann vorläufig als Regel angeben, dass die Condensation der Acetondicarbonsäure mit Benzaldehyd und mit substituirtem Benzaldehyd, falls der Substituent neutral ist ($OCH_3$), zu cyclischen Verbindungen führt; im Falle aber der Substituent im Benzaldehyd ein Säurerest ist, bilden sich ungesättigte Ketone. Diese Thatsachen kann man erklären, wenn man annimmt, dass die Condensation intermediär durch das Aldolstadium geht. Durch gegenseitige Beeinflussung der Gruppen $CO_2H$, R und Hydroxyl kann das Molekül die Configuration



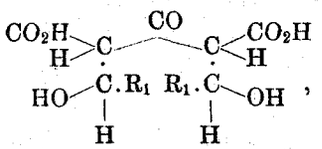
haben und in die Verbindungen



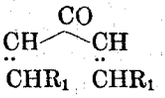
und



übergehen; oder die beständigere Configuration kann die folgende sein:

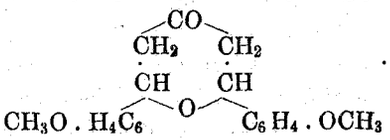


die unter Kohlensäure-Abspaltung



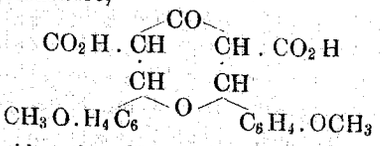
giebt.

Dimethoxydiphenyltetrahydropyron,



Um diese Verbindung zu erhalten, sättigte ich das Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäure, 2 Mol. Methylsalicylaldehyd und dem gleichen Volumen Essigsäure mit Salzsäure und liess über Nacht stehen. Das Gemisch wurde dann mit Wasser ausgewaschen und mit Sodalösung geschüttelt. Die filtrirte alkalische Lösung scheidet

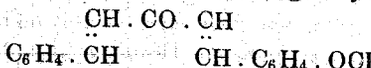
beim Ansäuern die unlösliche feste Säure aus. Die alkoholische Lösung dieser $\beta$-Ketonsäure,



wird von Eisenchlorid roth gefärbt. Auf dem Wasserbade schmilzt die Säure unter Kohlensäureabspaltung, und als Zersetzungsproduct erscheint das Tetrahydropyron als eine ölartige Masse. Wird diese Masse mit Alkohol gekocht, so scheiden sich weisse Krystalle des Hydropyrons aus. Die Krystalle schmelzen bei 173°, sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, etwas leichter löslich in Benzol.

$C_{19}H_{20}O_4$. Ber. C 73.1, H 6.4.
Gef. » 72.7, » 6.2.

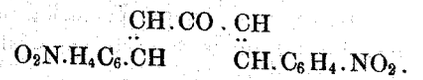
Wie Diphenyltetrahydropyron geht auch dieses Hydropyron beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in das entsprechende ungesättigte Keton über. Wird aber die alkoholische Lösung des Hydropyrons mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so vollzieht sich dieser Uebergang glatt in 15 Minuten. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe, schuppenförmige Krystalle des Ketons,



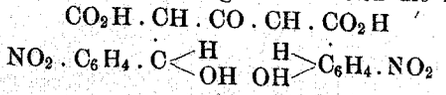
aus, die bei 123° schmelzen. Dieses Keton ist in Wasser nicht löslich, in heissem Alkohol löst es sich ziemlich leicht.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77.5, H 6.1.
Gef. » 77.3, » 6.1.

Beim Zusatz von Brom zur Lösung des Ketons im Chloroform bildet sich das Bromid $C_{19}H_{18}O_3Br_4$, das beim Abdampfen des Chloroforms als eine weisse Masse hinterbleibt. Das Bromid wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 174° und löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol.

Diparanitrodibenzalaceton, 

Das Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäure und 2 Mol. Paranitrobenzaldehyd wurde mit 2 Volumen Essigsäure übergossen und mit Salzsäure gesättigt. Nach 12 Stunden wird das Reactionsproduct mit Wasser gewaschen und dann mit Sodalösung geschüttelt. Beim Ansäuern der filtrirten Lösung scheidet sich die feste Säure



aus, die in Wasser nicht löslich, in Alkohol aber leicht löslich ist. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung giebt die Säure eine rothe Färbung. Auf dem Wasserbade erwärmt, zersetzt sich die Säure unter Kohlensäureabspaltung und geht in Diparanitrobenzalaceton über. Das rohe Zersetzungsproduct wurde mit Essigsäure gekocht und aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt. Dies Keton bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 254°; es löst sich ziemlich leicht in Essigsäureanhydrid, schwer in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

$C_{17}H_{12}N_2O_5$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.4.

Um das Bromid zu erhalten, setzte ich einen Ueberschuss von Brom zu der heissen Lösung des Ketons in Essigsäure und liess über Nacht stehen. Nach dem Abdampfen eines Theiles der Essigsäure scheidet sich das Bromid aus, das zur Reinigung noch aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt wurde. Dies Bromid bildet weisse Krystalle, die bei 239° schmelzen und in gewöhnlichen Lösungsmitteln sich schwer, leichter in Essigsäureanhydrid lösen.

$C_{17}H_{12}N_2O_5Br_4$. Ber. Br 49.6. Gef. Br 49.7.

Dasselbe oben beschriebene Keton kann man auch unmittelbar aus Aceton bekommen. Wenn man zur wässrig-alkoholischen Lösung von 5 Theilen *p*-Nitrobenzaldehyd und 1 Theil Aceton einige Tropfen Natronlauge zusetzt, so bildet sich ein gelber Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt wurde. Dieses Keton schmilzt bei 254° und sein Bromid, mit allen Eigenschaften des oben beschriebenen Bromids, schmilzt bei 239°.

Die Condensation des *m*-Nitrobenzaldehyds mit Acetondicarbonsäure ergab das Keton

$$\begin{matrix} & \ddot{C}H \cdot CO \cdot \ddot{C}H & \\ NO_2 \cdot C_6 \cdot H_4 \cdot \ddot{C}H & & \ddot{C}H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$$

vom Schmp. 239°. Bei der Reaction mit *m*-Chlorbenzaldehyd wurde das Keton

$$\begin{matrix} & \ddot{C}H \cdot CO \cdot \ddot{C}H & \\ ClC_6H_4 \cdot \ddot{C}H & & \ddot{C}H \cdot C_6H_4Cl \end{matrix}$$

erhalten, das bei 123° schmilzt.

Ueber diese letzten Versuche, die in Gemeinschaft mit M. Bloch ausgeführt sind, wird nächstens ausführlich berichtet werden.

Odessa, Universität.

## 250. Eug. Bamberger, H. Büsdorf und H. Sand: Das Verhalten der Nitrosoalphyle gegen conc. Schwefelsäure.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Während Nitrosoalphyle gegen verdünnte Mineralsäuren — wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur — ziemlich unempfindlich sind, werden sie von concentrirten Säuren auffallend rasch verändert. Die Wirkungsart der englischen Schwefelsäure, über welche im Nachfolgenden berichtet wird[1]), ist eine eigenthümliche und durchaus verschieden von derjenigen der Haloïdsäuren, deren Verhalten gegen Nitrosokohlenwasserstoffe ebenfalls eingehend untersucht wurde und den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden soll.

*Nitrosobenzol und concentrirte Schwefelsäure*

wirken selbst bei 0° momentan auf einander ein; die rothe Lösung, welche durch Vermischen beider entsteht, setzt auf Wasserzusatz eine gelbe, krystallinische Substanz ab, deren Gewicht dasjenige des verwendeten Nitrosobenzols annähernd erreicht. Sie krystallisirt in intensiv bronceglänzenden, (oft grünstichig) messinggelben Blättchen, welche — je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit — innerhalb des Temperaturintervalls 147—152° unter plötzlichem, stürmischem Aufschäumen zu einer braunschwarzen Flüssigkeit schmelzen und sich in kochendem Wasser schwer, in kaltem fast garnicht, in heissem Alkohol, siedendem Chloroform und Aceton ziemlich leicht, sehr schwer dagegen in Benzol, Aether und Ligroïn (selbst beim Kochpunkt) auflösen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkel grünbraun. In ihrer procentualen Zusammensetzung unterscheidet sich diese Verbindung nicht vom Nitrosobenzol:

$C_6H_5NO$. Ber. C 67.29, H 4.67, N 13.08.
Gef. » 67.22, » 4.74, » 13.31. (Mittel v. 4 Analysen.)

Das Resultat der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung:

$(C_6H_5NO)_2$. Mol.-Gew. 214.
Gef. » 208, 212, 216,

führt zur Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$. Zur Auflösung der letzteren liefern folgende Thatsachen das nothwendige und wohl auch ausreichende Material:

[1]) An dieser Stelle wird nur das Resultat unserer Versuche in gedrängter Form mitgetheilt; der experimentelle Theil, ausführlich in den Dissertationen der HHrn. Büsdorf (Köln 1896) und Sand (Zürich 1898) niedergelegt, wird später im Zusammenhang mit Anderem zur Veröffentlichung gelangen.

Ein Theil des Inhalts dieser Mittheilung ist bereits vor 2 Jahren in der »Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich«, Jahrg. 41, 174 abgedruckt.

1. Reductionsmittel, z. B. Zinkstaub und Wasser oder auch schweflige Säure, verwandeln die Substanz, welche wir antecipirend als Nitrosodiphenylhydroxylamin bezeichnen, in *p*-Amidodiphenylamin (Schmp. 75°). Analyse des letzteren:

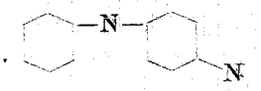
$C_6H_5 . NH . C_6H_4 . NH_2$. Ber. N 15.22.
Gef. » 15.41.

(Salicyliden-*p*-amidodiphenylamin, $C_6H_4<\begin{matrix}NH . C_6H_5\\N : CH . C_6H_4(OH)\end{matrix}$, orangegefärbte, diamantglänzende Nadeln mit bläulichem Schimmer vom Schmp. 120°.)

Bei Anwendung von schwefliger Säure erhält man zugleich *p*-Amidodiphenylaminsulfosäure (s. unten).

Auf einem später angegebenen Umwege gelangt man vom Nitrosodiphenylhydroxylamin auch zum Diphenylamin.

Aus der Gesammtheit dieser Thatsachen ist auf das Vorhandensein des Atomskeletts



zu schliessen.

2. Nitrosodiphenylhydroxylamin besitzt saure Eigenschaften; es löst sich leicht (mit tiefrother Farbe) in wässrigen Alkalien, ziemlich leicht auch in Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Soda; es bildet ferner ein unlösliches, sich rasch schwärzendes, rothbraunes Silbersalz und ein ähnlich gefärbtes, ebenfalls unlösliches Bleisalz. Die sich daraus ergebende Vermuthung einer Hydroxylgruppe wird zur Gewissheit, wenn man das Verhalten des Nitrosodiphenylhydroxylamins gegen Schwefeldioxyd berücksichtigt, welches zugleich anzeigt, dass sich das Hydroxyl in Verbindung mit einem Stickstoffatom befindet, also in der Form N . OH vorliegt. Schwefeldioxyd wirkt nämlich ähnlich ein wie auf Phenylhydroxylamin[1]): es erzeugt (neben *p*-Amidodiphenylamin) *p*-Amidodiphenylaminsulfonsäure. Da erfahrungsgemäss nur Hydroxylamine (bei der von uns benutzten Versuchsanordnung) durch schweflige Säure in Amidosulfonsäuren umgewandelt werden, so ist unsere Substanz als substituirtes Hydroxylamin anzusprechen. Die auf diesem Wege dargestellte *p*-Amidodiphenylaminsulfosäure ist von den schon bekannten[2]) Körpern gleicher Zusammensetzung verschieden.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH . C_6H_4 . SO_3H\end{matrix}$$ [3]).

---

[1]) Vgl. Vierteljahrschr. der Züricher Naturforsch. Gesell. 1896, S. 176; ferner Bamberger und Hindermann, diese Berichte **30**, 654; Brettschneider, Journ. f. prakt. Chem. **55**, 285.

[2]) D. R.-P. 49853 der Höchster Farbwerke und Paul Fischer, diese Berichte **24**, 3800.

[3]) Die Stellung der Sulfogruppe in dieser Formel ist willkürlich angenommen.

Ber. S 12.12, N 10.6.
Gef. » 12.15, » 9.79.

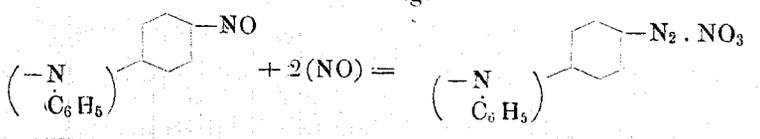
Dass das vorliegende Präparat in der That eine Sulfonsäure des *p*-Amidodiphenylamins[1]) darstellt, ergiebt sich nicht nur daraus, dass es die charakteristischen Farbenreactionen dieser Base zeigt und zu Chinon oxydirbar ist, sondern vor allem aus der Thatsache, dass es, mit Chlorammonium trocken destillirt, zu einem Körper desulfonirt wird, dessen Identität mit *p*-Amidodiphenylamin leicht festzustellen war.

Die durch die Wirkungsart der schwefligen Säure bewiesene Gegenwart einer (mit dem Stickstoffatom verbundenen) Hydroxylgruppe konnte überdies durch Darstellung einer Monoacetylverbindung des Nitrosodiphenylhydroxylamins bestätigt werden; dieselbe bildet dunkelgelbe, glänzende Kryställchen, welche sich in organischen Solventien leichter, als die Stammsubstanz auflösen und je nach der Art des Erhitzens innerhalb der Grenzen 146 — 157° schmelzen. Analyse:

$C_{12}H_9(CO\cdot CH_3)N_2O_2$. Ber. C 65.62, H 4.68, N 10.93.
Gef. » 65.82, » 5.00, » 11.19, 11.12.

Die Verbindung ist auffallend leicht verseifbar[2]).

3. Ueber die Bindungsart des zweiten Stickstoffatoms in unserem »Nitrosodiphenylhydroxylamin« giebt ihr Verhalten gegen Stickoxyd Auskunft, welches ein in glänzenden gelben, beim Erhitzen schwach verpuffenden Nadeln krystallisirendes Salz — seinem ganzen Verhalten nach ein Diazoniumnitrat — erzeugt; dieser Befund erlaubt nach den kürzlich[3]) mitgetheilten Versuchen über Nitrosobenzol den Rückschluss auf eine C-Nitrosobindung:



[1]) Neben dieser findet sich unter den Producten der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Nitrosodiphenylhydroxylamin noch eine zweite Amidosulfonsäure, deren Natur nicht ermittelt werden konnte. Näheres in der Dissertat. von H. Sand, S. 75.

[2]) Benzolsulfochlorid und Natronlauge verwandeln Nitrosodiphenylhydroxylamin in eine in orangegelben Nadeln vom Schmp. 136° krystallisirende Verbindung, welche (der Analyse zu Folge) nicht das erwartete Benzolsulfoderivat ist. Die Natur dieser Substanz ist noch aufzuklären. Näheres bei Büsdorf, Dissert. S. 64.

[3]) Diese Berichte **30**, 508. Hr. Jacob Kunz hat inzwischen die Einwirkung der Stickstoffoxyde auf einige andere Nitrosoalphyle untersucht und den von mir beim Nitrosobenzol erzielten analoge Resultate erhalten. Er berichtet über dieselben in der indirect nachfolgenden Mittheilung.

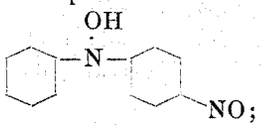
Die Natur des Diazoniumnitrats trat sofort zu Tage, als dasselbe mit Alkohol zersetzt wurde: es entstand Diphenylamin; Stickoxyd hatte also (indem es zugleich reducirend wirkte) das Nitrosodiphenylhydroxylamin in Diazodiphenylaminnitrat verwandelt. Der letzte Zweifel über die Natur des letzteren musste schwinden, als der aus dem Diazoniumsalz herstellbare β-Naphtolfarbstoff untersucht wurde; er bildet ein braunschwarzes, sammtartiges Krystallpulver vom Schmp. 164—165° von sehr charakteristischen, optischen Eigenschaften, welches die der Formel $C_6H_5 . NH . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_6(OH)$ entsprechende Zusammensetzung zeigt:

Ber. C 77.86, H 5.02, N 12.39.
Gef. » 77.21, 77.33, » 5.16, 5.03, » 12.21.

und sich in nichts von dem Diphenylaminazonaphtol unterscheidet, welches wir Vergleichs halber aus *p*-Diazodiphenylaminsulfat darstellten.

Auch mittels salpetriger Säure lässt sich das »Nitrosodiphenylhydroxylamin« — gerade wie Nitrosobenzol — diazotiren; die Diazolösung scheidet auf Zusatz von alkalischem β-Naphtol ein Gemisch von Farbstoffen ab, unter welchen sich auch der oben beschriebene zu befinden scheint.

Fasst man das unter 1. bis 3. geschilderte Verhalten des aus Nitrosobenzol unter der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entstehenden Körpers, $C_{12}H_{10}N_2O_2$, in eine Formel zusammen, so ergiebt sich als nächstliegende[1]) die, welcher der Name »*p*-Nitrosodiphenylhydroxylamin« entspricht:



sie schliesst sich hinreichend eng an alle oben erörterten Reactionen an:

1. $C_6H_5 . \overset{OH}{\overset{|}{N}} . C_6H_4(NO) \xrightarrow{Red.} C_6H_5 . NH . C_6H_4(NH_2)$,

2. $C_6H_5 . \overset{OH}{\overset{|}{N}} . C_6H_4(NO) \xrightarrow{SO_2} C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3H \text{ [2])} \\ NH . C_6H_4(NH_2) \end{matrix}$,

[1]) Ueber andere, weniger wahrscheinliche Formeln vgl. die Dissertation von Sand, S. 17.

[2]) deren Bildung jedenfalls diejenige einer Sulfaminsäure,

$$\left[\text{etwa } C_6H_5 . N < \begin{matrix} SO_3H \\ C_6H_4(NH_2) \end{matrix}\right],$$

voraufgeht; vgl. Bamberger und Hindermann, diese Berichte 30, 654 und ferner Bamberger und Kunz, diese Berichte 30, 2276.

Ueber die Stellung der Sulfogruppe vgl. Note 3) auf vorhergehender Seite.

3. $C_6H_5 . \overset{OH}{\dot{N}} . C_6H_4(NO) \xrightarrow{NO} C_6H_5 . NH . C_6H_4(N_2 . NO_3)$

$\rightarrow C_6H_5 . NH . C_6H_5.$

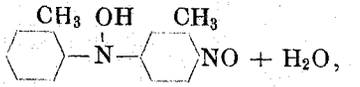
Die Wirkung der englischen Schwefelsäure auf Nitrosobenzol ist also eine aldolartig polymerisirende:

$$C_6H_5 . NO + C_6H_5 . NO = C_6H_5 . \overset{OH}{\dot{N}} . C_6H_4 . NO$$

und deutet, wie so manches Andere, auf einen aldehydartigen Zug im Charakter des Nitrosobenzols.

Dass an dem Polymerisationsprocess, welchen das Letztere unter der Einwirkung der Schwefelsäure erleidet, das zum Nitrosoradical in Parastellung[1]) befindliche Wasserstoffatom betheiligt ist, ersieht man aus dem Umstand, dass Paranitrosotoluol nicht, wohl aber Ortho- und, wie es scheint, auch Meta-Nitrosotoluol[2]) in analoger Weise polymerisirbar sind. Das

*4-Nitroso-2'-3-Ditolylhydroxylamin*[3]),



aus *o*-Nitrosotoluol und concentrirter Schwefelsäure sich bildend, stellt glänzende hellgelbe Nadeln dar, welche sich in kaltem Wasser äusserst wenig, sehr leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Benzol und noch schwerer in Ligroïn lösen und dem oben besprochenen Hydroxylaminabkömmling sehr ähnlich sind — auch darin, dass sie sich leicht mit tiefrother Farbe in Alkalien lösen, um auf Säurezusatz wieder auszufallen. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich nur in der Zusammensetzung, denn das Tolylderivat besitzt die Formel:

$$C_6H_4(CH_3) . \overset{OH}{\dot{N}} . C_6H_3(CH_3)NO + H_2O \cdot$$

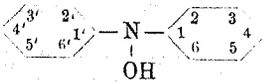
| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C 64.62, | H 6.15, | N 10.77. |
| Gef. | » 65.52, 64.70, 64.60, 64.69, | » 6.37, 6.03, 6.54, 6.26, | » 11.09. |

---

[1]) Ueber eine scheinbare Ausnahme vgl. den Schluss dieser Mittheilung.

[2]) Welches noch genauer zu untersuchen ist. Auch aus Metabromnitrosobenzol erzeugt concentrirte Schwefelsäure ein (bisher nicht untersuchtes) in Alkalien mit rother Farbe lösliches, gelbes Product, das (seinem Verhalten nach zu urtheilen) offenbar Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin ist.

[3]) Dieser Bezeichnung liegt das Schema



zu Grunde.

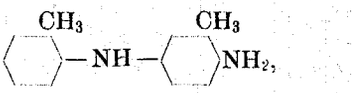
Auf diesen unerwarteten Gehalt an einem Molekül Wasser ist vielleicht die Unschärfe des Zersetzungspunkts zurückzuführen, welcher bei etwa 130° lag, bisweilen jedoch auch höher, bisweilen niederer gefunden wurde; auch der Schmelzpunkt war bei Präparaten verschiedener Darstellung nicht völlig übereinstimmend und schwankte zwischen 110 und 115°. An der Reinheit der Substanz und an ihrer obiger Formel entsprechenden Zusammensetzung ist um so weniger zu zweifeln, als auch ein aus der reinen Benzoylverbindung durch Verseifen mit Alkalien hergestelltes Präparat die genannten Eigenschaften zeigte. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_{14}H_{14}N_2O_2, H_2O$. Ber. C 64.62, H 6.15,
Gef. » 64.46, 64.47, » 6.52, 6.68.

Benzoylverbindung, $C_6H_4(CH_3).N.C_6H_3(CH_3)NO.$ Hell-
$O.COC_6H_5$
gelbe, glänzende Nadeln, welche unter Braunfärbung und Aufschäumen bei 181—182° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether, kaltem Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Ber. C 72.83, H 5.20, N 8.09.
Gef. » 72.65, 72.43, 72.19, » 5.60, 5.62, 5.12, » 8.29.

Sehr leicht verseifbar; daher sofortige Rothfärbung bei Zusatz von Laugen zur alkoholischen Lösung.

4-Amido-2'-3-ditolylamin, 

das Reductionsproduct des Nitrosoditolylhydroxylamins, bildet prachtvoll glasglänzende, farblose Prismen vom Schmp. 63—64°, welche mit dem niederen Homologen, dem *p*-Amidodiphenylamin, die Eigenschaft ausserordentlicher Luftempfindlichkeit theilen, wenn sie nicht vollständig rein und trocken sind.

$C_{14}H_{16}N_2$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.03.

Die Base resp. ihre Lösung in Säuren zeigt die charakteristischen Reactionen paraamidirter Diphenylamine:

Nitrit ruft intensive, bald zu Gelb verblassende Röthung hervor.

Ferrichlorid färbt erst granatroth und scheidet bald einen Brei grüner Flocken aus; beim Erwärmen erhält man eine klare, gelbe, intensiv nach Chinon riechende Flüssigkeit; in verdünnterer Lösung entsteht eine violet-rothe Färbung, die beim Erwärmen in Gelb umschlägt.

Chlorkalk ruft in der Lösung des Dihydrochlorids eine ziegelrothe, durch Säuren gelb werdende Fällung hervor.

Hydrochlorid und Sulfat der Base sind in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiren beim Abkühlen der heissen Lösungen schön und reichlich aus.

Acetylverbindung, $C_6H_4(CH_3).NH.C_6H_3(CH_3).NH(COCH_3)$. Weisse, silberglänzende, bei 122.5° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Benzol, schwieriger in Ligroïn.

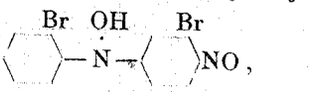
Ber. C 75.59, H 7.09.
Gef. » 75.96, » 7.37.

Salicyliden-Amidoditolylamin,
$C_6H_4(CH_3).NH.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_4(OH)$.

Goldgelbe, glänzende, bei 112° schmelzende Blättchen, sehr leicht in Benzol, Alkohol, Aether, ziemlich leicht in Ligroïn löslich. Von Alkalien werden sie nur unter bestimmten Bedingungen aufgenommen, da die Salze durch Wasser grossentheils hydrolytisch zerlegt werden.

Ber. C 79.75, H 6.33, N 8.86.
Gef. » 79.72, » 6.61, » 9.34, 8.98.

*4-Nitroso-2'-3-dibromdiphenylhydroxylamin*,



— das durch englische Schwefelsäure leicht zu erzeugende Polymere des *o*-Bromnitrosobenzols[1]) — krystallisirt in goldgelben, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, welche je nach dem Tempo des Erhitzens innerhalb des Intervalls 118—123° unter Aufschäumen und Braunfärbung schmelzen und sich in Alkohol sehr leicht, in Eisessig und Benzol etwas schwerer und noch schwieriger in Ligroïn lösen; Wasser nimmt sie in der Kälte sehr spärlich, reichlicher beim Kochen auf. Alkalien und concentrirte Schwefelsäure lösen mit tiefrother Farbe; Eisenchlorid bräunt die alkoholische Lösung.

$C_{12}H_8N_2O_2Br_2$. Ber. C 38.70, H 2.16, Br 43.0.
Gef. » 38.64, » 2.56, » 42.3, 42.44.

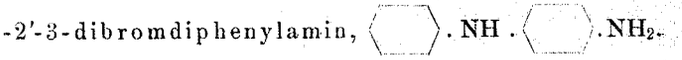
Acetylverbindung, $C_6H_4Br.N(COCH_3).C_6H_3Br(NO)$. Granatrothe, diamantglänzende Prismen mit violettem Oberflächenschimmer, welche in Benzol sehr leicht, etwas schwieriger in Eisessig und Alkohol löslich sind und bei 144—145° unter Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen[2]).

Ber. Br 38.65. Gef. Br 38.34.

[1]) Dasselbe bildet farblose, atlasglänzende, platte Nadeln vom Schmp. 97.5—98°, welche im geschmolzenen und gelösten Zustand grün sind und die Klasseneigenschaften der Nitrosoalphyle zeigen, vgl. Vierteljahrschrift der Züricher naturf. Gesellsch. 1896, p. 181.

Analyse: Ber. Br 43.01. Mol.-Gew. Ber. 186.
Gef. » 43.16. Gef. 159—162.

[2]) Auch dieser Schmelzpunkt ist etwas von der Art des Erhitzens abhängig.

4-Amido-2'-3-dibromdiphenylamin, 

Aus dem eben beschriebenen Hydroxylaminderivat durch Reductionsmittel entstehend, krystallisirt aus Ligroïn in weissen, harten, gruppenweis vereinigten, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 70°, bezüglich deren Luftempfindlichkeit die bei dem analogen Methylkörper gemachte Bemerkung gilt.

Chlorhydrat und Sulfat sind in kaltem Wasser schwer löslich und zur Reinigung der Base geeignet. Analyse des Sulfats:

$2(C_{12}H_{10}N_2Br_2), H_2SO_4$. Ber. $H_2SO_4$ 12.64. Gef. $H_2SO_4$ 12.40.

Eisenchlorid erzeugt in der sauren Lösung ein intensives Fuchsinroth, das beim Kochen verschwindet, indem zugleich Chinongeruch auftritt. Das Chlorhydrat ist zu schwer löslich, als dass man in seiner Lösung (wie in der des *p*-Amido-Diphenyl- und -Ditolyl-Amins) die Abscheidung blaugrüner Flocken erzielen könnte; übergiesst man aber die Base mit Salzsäure und lässt einige Zeit mit etwas Eisenchlorid stehen, so bedeckt sich der auf dem Boden lagernde ungelöste Theil mit einer grünen Schicht.

Natriumnitrit ruft in der sauren Lösung eine tiefrothe, bald zu Gelb verblassende Färbung hervor.

Chlorkalk färbt die neutrale Lösung des Sulfats braunroth; beim Ansäuern verschwindet die Farbe.

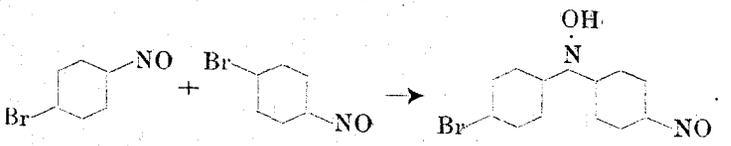
Charakteristisch ist folgende Reaction: schmilzt man einige Körnchen der Base im Probirrohr, so tritt plötzliches Aufschäumen ein; extrahirt man nun mit Alkohol, so nimmt derselbe eine intensiv blaue Farbe an. (Unterschied von den nichtbromirten *p*-Amidodiphenylaminen s. oben.)

Nach den einleitenden Erörterungen ist Paranitrosotoluol zu der Aldolpolymerisation, welche Nitrosoalphyle mit »freiem Parapunkt« unter dem Einfluss der Schwefelsäure erleiden, nicht befähigt. Wir[1]) waren daher überrascht, auch aus dem Parabromnitrosobenzol mittels Schwefelsäure ein Product zu erhalten, das sich seinen Eigenschaften nach als genaues Analogon der in dieser Abhandlung beschriebenen Nitrosodialphylhydroxylamine erwies.

Dieser Körper aber, welcher die Richtigkeit unserer Interpretation anfangs in Frage zu stellen schien, wurde bei weiterer Untersuchung zu einer neuen Stütze derselben, denn die Analyse zeigte, dass eins

[1]) Dieser Versuch ist gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Stiegelmann ausgeführt worden; vgl. dessen Dissertation (Strassburg 1896), S. 59 u. 106.

der zur Nitrosogruppe paraständigen Bromatome, um den Polymerisationsprocess zu ermöglichen, ausgeschieden war:




4-Nitroso-4'-bromdiphenylhydroxylamin,

neben anderen Producten[1]) aus *p*-Bromnitrosobenzol und concentrirter Schwefelsäure in recht geringer Menge entstehend, ist ein gelblich grünes, unter Zersetzung bei 154° schmelzendes Pulver, leicht in Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Aether, Benzol, Toluol und Ligroïn löslich; aus erkaltendem Wasser scheidet es sich in grünstichig gelben Flocken aus. In Alkalien mit rother Farbe löslich und durch Säuren wieder fällbar.

$C_{12}H_9BrN_2O_2$. Ber. Br 27.30. Gef. Br 28.18, 28.33.

Zinkstaub und kochendes Wasser reduciren die Substanz zu einer Base, welche sämmtliche charakteristische Reactionen paraamidirter Diphenylamine (gegenüber salpetriger Säure, Eisenchlorid etc.) in so zweifelloser Weise zu erkennen giebt, dass wir sie auch ohne analytische Belege als bromirtes Paraamidodiphenylamin ansprechen zu dürfen glauben — um so mehr, als auch ihr gut krystallisirendes Sulfat die den Sulfaten der genannten Körperklasse eigenthümliche Schwerlöslichkeit zeigt.

---

*Anhang.*

Gelegentlich der Untersuchung verschiedener *p*-Amidodiphenylamine (s. oben) machten wir die zufällige Beobachtung, dass ihre Salicylidenverbindungen durch Alphylhydrazine im Sinne folgender Gleichung zerlegt werden:

$$(\text{Alph} . \text{NH} . \text{Alph}^{\text{II}} . \text{N}) : \text{CH} . \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) + \text{R} . \text{NH} . \text{NH}_2$$
$$= \text{Alph} . \text{NH} . \text{Alph}^{\text{II}} . \text{NH}_2 + (\text{R} . \text{NH} . \text{N}) : \text{CH} . \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).$$

Der zweiwerthige Rest des Amidodiphenylamins wird also durch denjenigen des Hydrazins deplacirt.

Salicyliden-*p*-amidodiphenylamin und Phenylhydrazin setzen sich zu Salicylphenylhydrazon und *p*-Amidodiphenylamin um, wenn man sie im Verhältniss gleicher Moleküle bei Gegenwart von

---

[1]) Näheres wird später mitgetheilt werden.

Alkohol kurze Zeit kocht. Die Trennung beider Reactionsproducte ist in der Dissertation von Hrn. Sand angegeben.

Das Salicylaldehydrazon — rein weisse[1]), am Licht sich schwach röthende, in Alkalien mit hellgelber Farbe lösliche Nadeln vom Schmp. 143—144° — gab bei der Analyse:

$C_6H_4<^{OH}_{CH:N.NH.C_6H_5}$ Ber. C 73.58, H 5.66.
Gef. » 73.65, » 6.14.

Salicyliden-*p*-amidodiphenylamin und *p*-Nitrophenylhydrazin

liefern in analoger Weise neben *p*-Amidodiphenylamin Salicyl-*p*-nitrophenylaldehydrazon. Letzteres bildet, je nachdem es sich in der Hitze oder Kälte ausscheidet, orange- oder ziegel-rothe Nadeln vom Schmp. 223°, welche sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol lösen.

Alkalien nehmen die Verbindung mit tiefrother Farbe auf.

Salicyliden-*p*-amidoditolylamin und Phenylhydrazin

erzeugen Salicylphenylaldehydrazon (Schmp. 143—144°) und *p*-Amidoditolylamin (Schmp. 63—64°).

Die Untersuchungen über Nitrosoalphyle werden fortgesetzt.

Zürich, Analyt.-chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

## 251. Eug. Bamberger und Fred Tschirner: Zur Oxydation des Anilins.

[Vorläufige Mittheilung von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

Die zahlreichen auf chemischem Wege dargestellten Oxydationsproducte des Anilins — Azobenzol, Benzochinon, Dianilidochinonanilid, Indulin, Anilinschwarz etc. — sind sämmtlich Producte eines mehr oder minder tiefgreifenden, oxydativen Eingriffs und offenbar Umwandlungsformen einfacherer Stoffe, welche als erste Oxydationsphasen anzusehen, als solche bisher aber nicht isolirt worden sind. Andeutungen, wie man zu denselben gelangen kann, ergaben sich mir bei näherer Verfolgung einiger, vor vielen Jahren gemachter Beobachtungen über das Verhalten des Anilins gegen verschiedene Oxydationsmittel.

[1]) Nicht gelbe, wie E. Fischer (diese Berichte 17, 575) und Rössing (diese Berichte 17, 3004) angeben.

Ich hatte mich damals überzeugt, dass eine Lösung von freier unterchloriger Säure auf diese Base in anderer Weise einwirkt, als eine solche von Chlorkalk. In der Hoffnung, den Oxydationsverlauf in neue Bahnen lenken zu können, nahm ich jene halbvergessenen Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. Fred Tschirner in neuerer Zeit wieder auf. Wenngleich unsere Untersuchung noch nach verschiedenen Richtungen der Erweiterung und Vertiefung bedarf, so glauben wir doch, die bisher erzielten Resultate schon jetzt mittheilen zu dürfen.

Man erhält aus Anilin und unterchloriger Säure neben sehr viel schwarzem Theer, Azobenzol und anderen Körpern Paramidophenol[1]). Obwohl wir es nicht in chemisch reinem Zustande (mit dem Schmelzpunkt 185°) abzuscheiden vermochten, kann seine Identität doch mit Bestimmtheit behauptet werden, denn die aus Anilin isolirte, in Soda unlösliche, in Aetzalkalien und Säuren lösliche Base zeigte sämmtliche charakteristische Reactionen des *p*-Amidophenols in unzweideutiger Weise. Ein Zweifel ist um so weniger möglich, als wir mit dieser Substanz zugleich eine zweite auffanden, welche erfahrungsgemäss sehr leicht aus *p*-Amidophenol und unterchloriger Säure entsteht und daher eine weitere Garantie für das Vorhandensein des ersteren darbietet: Benzochinonchlorimid, $C_6H_4\leqslant^{O}_{N\,Cl}$. Die Reindarstellung desselben bot nicht die geringsten Schwierigkeiten.

Hellgelbe, leicht mit Dampf flüchtige, bei 84.5° schmelzende Nadeln, welche nach unterchloriger Säure und zugleich nach Chinon riechen und mit Phenol blaues Indophenol liefern.

$C_6H_4\leqslant^{O}_{N\,Cl}$. Ber. Cl 25.08. Gef. Cl 25.06.

Es ist gewissermaassen die Dauerform, in welcher sich das äusserst empfindliche, rasch vergängliche und daher nur in sehr geringen Mengen auf oxydativem Wege entstehende Paramidophenol erhalten kann.

[1]) Prud'homme erwähnt beiläufig in einer Abhandlung »directe Umwandelung von Anilin in Nitrobenzol« (Bull. soc. chim. [3] **7**, 621—623), dass aus Anilin und Wasserstoffsuperoxyd neben anderen Substanzen auch *p*-Amidophenol entstehe. Ich vermisste aber in der Originalabhandlung jeglichen einigermaassen sicheren Nachweis dieses Körpers. Da dieser Nachweis sich auf die Angabe beschränkt, dass die Oxydationsflüssigkeit »sich nach kurzer Zeit färbt und mit Ammoniak und Eisenchlorid die charakteristischen violetten und rothen Färbungen des *p*-Amidophenols giebt«, so wandte ich mich brieflich um Auskunft an Hrn. Prud'homme, welcher so liebenswürdig war, mir mitzutheilen, »dass er selbst die Bildung von *p*-Amidophenol aus Anilin und Wasserstoffsuperoxyd nicht behaupten könne, da er es nicht isolirt und nur durch Färbungen ($FeCl_3$, $NH_3$) charakterisirt habe«.

Durch diesen Thatbestand dürfte der Mechanismus der allbekannten Chinonbildung enträthselt sein: Anilin wird zu Benzochinon, indem es die Zwischenstufe des *p*-Amidophenols durchläuft:

$$C_6H_5 . NH_2 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}<^{NH_2}_{OH}\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}.$$

Offenbar ist aber auch das Amidophenol nicht die erste Etappe auf diesem Oxydationswege, sondern durch Umlagerung aus zunächst erzeugtem β-Phenylhydroxylamin hervorgegangen:

$$C_6H_5 . NH_2 \rightarrow C_6H_5 . NH . OH \rightarrow C_6H_4<^{NH_2}_{OH}.$$

Wir oxydirten daher Anilin unter den verschiedenartigsten Bedingungen, durchsuchten jedesmal die Reactionsproducte nach Phenylhydroxylamin und haben dasselbe schliesslich auch aufgefunden — zwar nicht als solches (dazu dürfte nach bisherigen Erfahrungen wenig Aussicht sein), wohl aber, was im Effect gleichbedeutend ist, als Nitrosobenzol [1]). Indem wir Anilin in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von wenig Formaldehyd [2]) mit zweckmässig bemessenen Mengen Kaliumpermanganat behandelten, gelang es unschwer, Nitrosobenzol im Zustand tadelloser Reinheit abzuscheiden.

$C_6H_5 . NO$. Ber. N 13.08. Gef. N 13.18.

Die bislang erzielte Ausbeute ist zwar nicht gross, immerhin erhielten wir aus 4 g Anilin fast 0.6 g des reinen Präparats vom Schmp. 67—68°. Die übrigen Oxydationsproducte müssen noch untersucht werden.

Durch Anwendung analoger Versuchsbedingungen liess sich Paratoluidin in Paranitrosotoluol (Schmp. 48.5°) überführen.

Analyse des Nitrosotoluols:

$C_6H_4<^{CH_3}_{NO}$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.5.

Wenn man sich der von Bamberger und Meimberg [3]) festgestellten Thatsache erinnert, dass Anilin durch Kaliumpermanganat

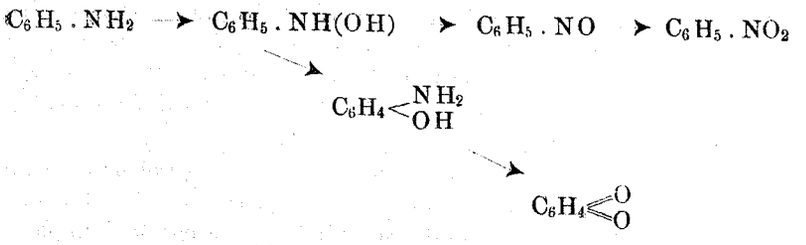
---

[1]) Ich habe schon vor vielen Jahren die Umwandlung von Anilin in Nitrosobenzol angestrebt, vgl. diese Berichte 26, 496.

[2]) Die Rolle, welche der Formaldehyd spielt, gedenken wir später zu erörtern.

[3]) Diese Berichte 26, 495; vgl. auch Prud'homme, der unabhängig von den Genannten denselben Effect mittels Wasserstoffsuperoxyd erzielte.

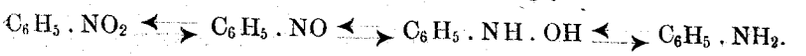
in Nitrobenzol umgewandelt wird, so sieht man, dass die geradlinige Oxydationsreihe jetzt lückenlos [1]) vorliegt:



und man sieht ferner, dass der Oxydationsverlauf bei den Basen im Wesentlichen derselbe ist wie bei den Alkoholen: ein typisches Wasserstoffatom nach dem andern wird durch Hydroxyl ersetzt.

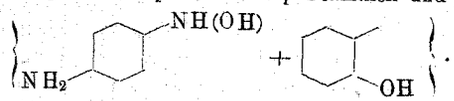
Das Paramidophenol — als Isomerisationsproduct des Phenylhydroxylamins — zweigt von der geraden Oxydationslinie ab und giebt Anlass zur Bildung andersartiger Producte (Benzochinon und wohl noch anderer Körper).

Durch schrittweise Reduction gelangt man, wie ich früher [1]) zeigte, vom Nitrobenzol über das Nitrosobenzol und das Phenylhydroxylamin zum Anilin; durch Wahl geeigneter Reductionsmittel liessen sich alle einzelnen Glieder dieser Reductionsreihe fixiren [2]). Unsere heute mitgetheilte Oxydationsserie bedeutet die Umkehrung jener Reductionen:

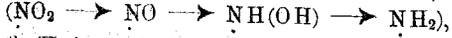


Es wurde bereits angeführt, dass sich unter den Producten der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Anilin neben Azobenzol, Paramidophenol und Chinonchlorimid noch weitere Stoffe befinden. Einer von diesen dürfte für die Theorie gewisser Farbstoffsynthesen einige Bedeutung besitzen. Auch er entsteht, wie das *p*-Amido-

[1]) Nur das Phenylhydroxylamin fehlt; obwohl an seiner intermediären Bildung aus Anilin nach Obigem kaum mehr gezweifelt werden kann, werden wir bemüht sein, dieselbe auf noch directerem Wege nachzuweisen. — Ich glaube, dass bei vielen Farbstoffsynthesen, welche mittels aromatischer Aminbasen ausgeführt werden, Hydroxylamine als erste Oxydationsstufe auftreten, z. B. bei der Bildung der Indophenole aus *p*-Diaminen und Phenolen



[2]) Diese Berichte **27**, 1550. Dieser Reductionsverlauf,



ist kürzlich durch Haber (Zeitschr. f. Elektroch. 1898, Heft 22) auch auf elektrolytischem Wege nachgewiesen worden.

phenol, in sehr spärlicher Ausbeute — eine von vornherein zu erwartende Thatsache, wenn man seine grosse Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel berücksichtigt, welche die Anhäufung nennenswerther Mengen geradezu ausschliesst; wir waren überrascht, demselben auf dem Wege der Oxydation überhaupt zu begegnen. Das Reactionsproduct, von dem wir sprechen, ist das Paraamidodiphenylamin [1]), $C_6H_5 . NH . C_6H_4 . NH_2$.

Es liess sich bisher ebenso wenig wie das *p*-Amidophenol im Zustand chemischer Reinheit (mit dem Schmp. 75°) abscheiden, aber das von uns isolirte, schwerlösliche Sulfat und ebenso die aus demselben in Freiheit gesetzte Base zeigte die typischen *p*-Amidodiphenylaminreactionen in so überzeugender Weise, dass uns ein Zweifel an der Natur der Substanz kaum zulässig erscheint.

Dieses Oxydationsproduct lässt sich zwanglos in die oben entwickelte Reihe eingliedern. Da sich nämlich nach Bamberger und Lagutt [2]) aus Phenylhydroxylamin und Anilin (neben *o*-Amidodiphenylamin u. A.) Paraamidodiphenylamin bildet, so wird dasselbe in der Weise bei der Oxydation des Anilins entstehen, dass sich ein Theil des letzteren zu Phenylhydroxylamin oxydirt und sich dieses alsdann mit noch unverändertem Anilin vereinigt:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5 . NH_2 \rightarrow C_6H_5 . NH(OH) \\ \quad + C_6H_5 . NH_2 \end{array}\right\} \rightarrow C_6H_5 . NH . C_6H_4 . NH_2.$$

Mit der Auffindung des *p*-Amidodiphenylamins dürfte auch die Entstehungsart des aus Anilin [3]) mittels Permanganat erhältlichen Phenylchinonimids experimentell aufgeklärt sein:

*p*-Amidodiphenylamin  Phenylchinonimid,

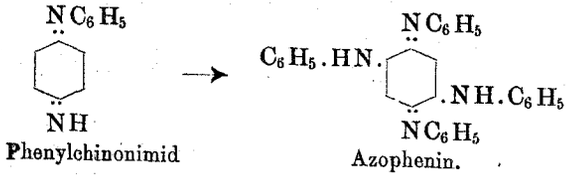
und vermuthlich auch diejenige des Vorläufers der Induline, des Azophenins, welches ja nach den bekannten Untersuchungen von Otto

[1]) Es hat den Anschein, als ob neben diesem auch Orthoamidodiphenylamin entsteht. Bestimmtes können wir darüber noch nicht sagen.

[2]) Vgl. die in diesem Hefte der »Berichte« (pag. 1500) befindliche Mittheilung.

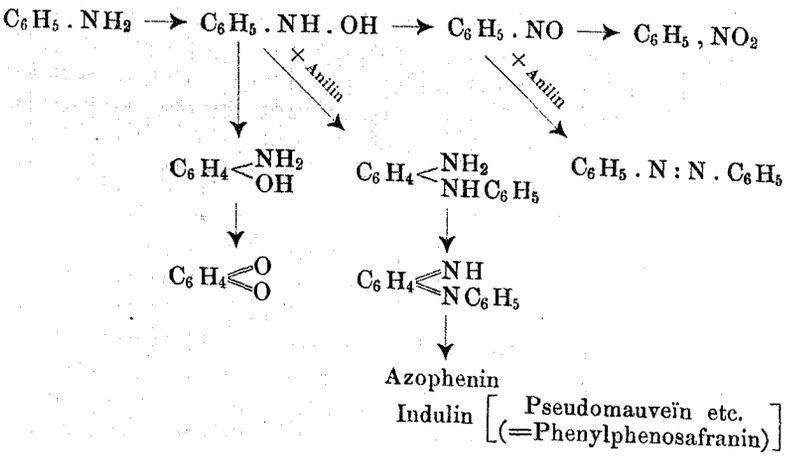
[3]) Caro, Verhandl. der Gesellsch. Deutscher Naturforscher und Aerzte zu Frankfurt a. M., 1896, p. 119. Das Phenylchinonimid wurde zwar von Caro nicht isolirt, seine Anwesenheit unter den Oxydationsproducten des Anilins aber überzeugend, u. A. dadurch nachgewiesen, dass die Oxydationsflüssigkeit durch Reductionsmittel (Ferrohydroxyd) *p*-Amidodiphenylamin lieferte. Durch Oxydation des letzteren wurde Phenylchinonimid regenerirt.

Fischer und Hepp ein dem Phenylchinonimid nahestehendes und zum gleichen Typus gehöriges Chinonderivat ist:



Phenylchinonimid — Azophenin.

Die nun vervollständigte Reihe der Oxydationsproducte des Anilins stellt etwa folgendes Bild [1]) dar:




Ob die Abzweigung dieser vom Anilin ausgehenden Geraden, welche zum Phenylchinonimid und zu den Indulinen führt, zugleich auch den Weg zum Emeraldin und Anilinschwarz bedeutet, müssen weitere Untersuchungen lehren.

---

[1]) Die genetischen Beziehungen obiger Körper gelten natürlich nur für bestimmte Oxydationsbedingungen. Dass sich unter den Oxydationsproducten des Anilins häufig zwar Azo-, seltener aber Azoxy-Benzol (welches sich glatt aus Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol bildet, vgl. diese Berichte **30**, 2278) gefunden hat, dürfte auf die enorme Oxydationsgeschwindigkeit des Phenylhydroxylamins zurückzuführen sein; dasselbe geht so rasch in Nitrosobenzol über, dass dieses in der Regel kein Phenylhydroxylamin vorfindet, mit welchem es sich zu Azoxybenzol vereinigen könnte. Es handelt sich hier wohl um eine Geschwindigkeitsconcurrenz der Reactionen:

1. $C_6H_5 . NH . OH \longrightarrow C_6H_5 . NO.$
2. $C_6H_5 . NH . OH + C_6H_5NO \longrightarrow C_6H_5 . N_2O . C_6H_5.$

Das Nitrosobenzol kann sich weiterhin mit noch unverändertem Anilin zu Azobenzol vereinigen, vgl. diese Berichte **26**, 496.

Von solchen ist auch die Einbeziehung anderer, in obigem Diagramm fehlender Substanzen zu erwarten.

Die Untersuchungen über Oxydation organischer Basen werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

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

---

## 252. Jakob Kunz: Ueber Einwirkung von Stickoxyden auf Quecksilberalphyle.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Auf Veranlassung von Prof. Bamberger, welcher unlängst [1]) die eigenthümliche Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf das Quecksilberdiphenyl entdeckt hat, wurden einige analoge Verbindungen in gleicher Richtung untersucht; nachstehend die Resultate, welche die allgemeinere Gültigkeit der beim Quecksilberdiphenyl beobachteten Reactionen [1]) darthun.

### *I. Verhalten des p-Ditolylquecksilbers.*

#### a) Gegen $N_2O_3$.

Eine auf —6° abgekühlte Lösung von 3.82 g der Quecksilberverbindung in 100 ccm Chloroform wurde direct mit 16.5 g einer kalten 10-procentigen Lösung von $N_2O_3$ in demselben Lösungsmittel vereinigt. Der fast momentan gebildete, weisse, krystallinische Niederschlag wurde nach einigem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit Chloroform und Wasser gewaschen.

Der Rückstand, aus Toluol umkrystallisirt, weisse Krystallschüppchen, unscharf bei 186—187° schmelzend, erwies sich als Quecksilber-*p*-tolylnitrat. Eine Probe desselben, mit warmer verdünnter Natronlauge aufgenommen, wurde durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in das entsprechende Chlorid übergeführt: Schmp. 232—233°.

Die beiden Flüssigkeiten, welche das ursprüngliche Filtrat bildeten, die farblose wässrige Schicht und die grüne Chloroformlösung, wurden von einander getrennt. Die wässrige Schicht enthielt *p*-Tolyldiazoniumnitrat, erkannt durch Verwandlung in *p*-Toluolazo-*β*-naphtol. Schmp. 133—134°.

Die grüne, mit Calciumchlorid getrocknete Chloroformlösung wurde durch Destillation auf 5 ccm eingeengt, wobei der Destillationsrückstand zu farblosen Krystallen grösstentheils erstarrte, welche, von einer grünen Flüssigkeit durch Filtration getrennt, unverändertes Ausgangsmaterial darstellten.

---

[1]) Bamberger, diese Berichte **30**, 506.

Das grüne Filtrat hinterliess nach raschem Verdunsten durch einen Luftstrom grünliche Krystalle, die nach Reinigung durch Dampfdestillation mit *p*-Nitrosotoluol völlig übereinstimmten. Schmp. 47 —48°.

Die Ausbeute an Diazoniumnitrat betrug 51 pCt. der nach Gleichung I berechneten Menge, diejenige an Quecksilbertolylnitrat 61 pCt., diejenige an Nitrosotoluol war sehr gering.

Der beschriebene Vorgang lässt sich durch die beiden Gleichungen darstellen:

I. $(C_7H_7)_2Hg + 2(N_2O_3) = C_7H_7.Hg.NO_3 + C_7H_7.N_2.NO_3$,

II. $(C_7H_7)_2Hg + N_2O_4 = C_7H_7.Hg.NO_3 + C_7H_7.NO$.

unter denen die erste dem Hauptvorgange entspricht, während die zweite nur eine begleitende Nebenreaction bezeichnet.

b) Gegen $N_2O_4$.

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 3 g der Quecksilberverbindung in 100 ccm Chloroform wurde tropfenweise mit einer Lösung von 0.72 g $N_2O_4$ in 5 ccm Chloroform von derselben Temperatur versetzt. Das bald grasgrün sich färbende Gemisch liess keine Spur einer Diazoverbindung erkennen. Mit kaltem Wasser geschüttelt, lieferte dasselbe einen weissen Niederschlag von Quecksilbertolylnitrat, welcher von der grünen Chloroformlösung getrennt wurde. Letztere enthielt neben unverändertem Ausgangsmaterial erhebliche Mengen *p*-Nitrosotoluol.

Die Ausbeute an letzterem betrug 76 pCt., diejenige an Tolylquecksilbernitrat 85 pCt. der nach Gleichung II berechneten.

c) Gegen Stickoxyd.

Während reines Stickoxyd keinen Einfluss auf die Lösung der Quecksilberverbindung in Chloroform ausübte, begann dieselbe sofort Diazoreactionen zu zeigen und sich grün zu färben, sobald sie der gemeinsamen Einwirkung von Stickoxyd und Luft ausgesetzt wurde. Die hier erhaltenen Resultate stimmen mit denen unter Ia überein, mit der einzigen Ausnahme, dass hier das primär gebildete Nitrosotoluol durch weitere Einwirkung von NO in Diazoniumnitrat verwandelt wurde. Diese Bemerkung gilt auch für die folgenden Quecksilberverbindungen.

*II. Verhalten des o-Ditolylquecksilbers.*

a) Gegen $N_2O_3$.

3.2 g einer auf —15° abgekühlten, 50-procentigen Lösung von $N_2O_3$ in Chloroform wurden tropfenweise zu einer auf —5° abgekühlten Lösung von 4 g *o*-Tolylquecksilber gefügt: Grünfärbung und Bildung eines weissen krystallinischen Niederschlags, welcher auf Zusatz von Wasser völlig in Lösung ging. Diese wässrige Flüssigkeit

enthielt das *o*-Tolyldiazoniumnitrat und *o*-Tolylquecksilbernitrat. Die erstere Verbindung, erkannt durch Ueberführung in *o*-Toluolazo-$\beta$-naphtol (Schmp. 131°) wurde in Form des Farbstoffes durch Behandlung mit siedendem Alkohol von der letzteren getrennt.

Die grüne Chloroformlösung enthielt neben *o*-Tolylquecksilbernitrat *o*-Nitrosotoluol (Schmp. 72°). Proben des *o*-Tolylquecksilbernitrates wurden jeweilen in das bei 145—146° schmelzende Chlorid verwandelt.

Die Ausbeute an *o*-Tolylquecksilbernitrat betrug 78.9 pCt., diejenige an *o*-Tolyldiazoniumnitrat = 66.7 pCt., diejenige an Nitrosotoluol sehr wenig.

Die bei diesem Versuch erzielten Resultate stimmen im Wesentlichen genau überein mit den bei der isomeren *p*-Verbindung gewonnenen; ebenso wirken $N_2O_4$, NO und salpetrige Dämpfe nach denselben Gleichungen auf das *o*-Tolylquecksilber ein wie auf die entsprechende *p*-Verbindung, was aus folgender Angabe und der unter 1c gemachten Bemerkung hervorgeht.

b) Gegen $N_2O_4$.

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 3 g der Quecksilberverbindung in 60 g Chloroform wurde mit einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1.2 g $N_2O_4$ in 12 g Chloroform versetzt. Fast momentane Grünfärbung und Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages von *o*-Tolylquecksilbernitrat, welcher von dem *o*-Nitrosotoluol leicht zu trennen war.

Das *o*-Tolylquecksilbernitrat wog 1.47 g.
» *o*-Nitrosotoluol » 0.58 g.

Eine Diazoverbindung war nicht nachzuweisen.

*III. Verhalten des α-Dinaphtylquecksilbers.*

a) Gegen $N_2O_3$.

Eine auf 0° gekühlte Lösung von 2.27 g der Quecksilberverbindung in 200 ccm Chloroform wurde mit einer abgekühlten 10-procentigen Lösung von $N_2O_3$ in demselben Lösungsmittel versetzt. Allmählich Auftreten einer schwach grünlichen Farbe und Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages.

Die Reactionsproducte wurden mit kaltem Wasser vermischt und abgesaugt.

Der Rückstand, zur Erzielung eines constanten Schmelzpunktes vergeblich mehrmals umkrystallisirt, wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in das Naphtylquecksilberchlorid (Schmp. 187—188°) verwandelt.

Von den beiden Flüssigkeiten, aus denen das Filtrat bestand, enthielt die wässrige α-Naphtyldiazoniumnitrat gelöst, welches, mit

$\beta$-Naphtol vereinigt, den Farbstoff $\alpha$-Naphtalinazo-$\beta$-naphtol bildete, eine aus siedendem Xylol in sammtbraunen, stark bronzeglänzenden Krystallschüppchen von intensiv grünem Oberflächenschimmer krystallisirende, bei 228—229° schmelzende Verbindung, die auch auf dem gewöhnlichen Wege der Diazotirung aus $\alpha$-Naphtylamin dargestellt wurde.

Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde aus der Chloroformschicht eine Verbindung gewonnen, welche wie der ursprüngliche Filtrirrückstand in das $\alpha$-Naphtylquecksilberchlorid übergeführt wurde. An Stelle des Nitrosonaphtalins, welches hier nicht nachgewiesen werden konnte, traten andere, weisse, pulverförmige Verbindungen in sehr geringer Menge und von unermittelter Zusammensetzung auf.

b) gegen $N_2O_4$.

Eine auf —6° abgekühlte Lösung von Dinaphtylquecksilber wurde tropfenweise mit einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1.21 g $N_2O_4$ in 10 g Chloroform vermengt. Nach einiger Zeit schied sich aus dem gelblich-grünen Gemisch ein krystallinisch körniger, hellgelber Niederschlag ab, aus dessen alkoholischer Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure das Naphtylquecksilberchlorid gewonnen wurde.

Die Chloroformlösung des ursprünglichen Filtrates lieferte nach stufenweiser Entfernung des Lösungsmittels neue Mengen desselben Chlorides. Aus dem letzten Rückstande wurde durch Dampfdestillation, fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Sublimation Naphtalin isolirt.

$\alpha$-Naphtalindiazoniumnitrat und Nitrosonaphtalin waren nicht nachweisbar. — Es sei mir zum Schlusse gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Bamberger, für die geleistete Hülfe den besten Dank auszusprechen.

Zürich. Analytisch-chemisches Labor. des eidg. Polytechnicums.

---

## 253. Eduard Buchner und Rudolf Rapp: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

[7. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

Ueber die Herstellung von getrocknetem Hefepresssaft erschienen uns weitere Versuche besonders wichtig, einerseits weil die rasche Veränderlichkeit des frischen Saftes das Arbeiten mit demselben sehr erschwert, andererseits weil das Verhalten der Gährung erregenden Substanz, der Zymase, beim Eindampfen neue Anhaltspunkte über deren Natur ergeben musste. In der 5. Mittheilung wurde bereits gezeigt, dass die Zymase, im Widerspruch mit einer früher geäusserten

Vermuthung [1]), gegenüber an nicht sorgfältig gewaschener Bierhefe aussen anhaftenden Stoffen, ja selbst gegen geringe Essigsäurezusätze ziemlich unempfindlich ist [2]). Aus den folgenden Versuchen ergiebt sich, dass der Presssaft, sobald nur rasch eine gewisse Concentration desselben erreicht ist, dann bei 22—35° sogar an der Luft völlig getrocknet werden kann, ohne an Gährvermögen wesentlich einzubüssen. Diese Resultate stehen im Einklang mit der Annahme, dass es die proteolytischen Enzyme des Presssaftes sind, welche für gewöhnlich die Zymase zerstören, denn solche Verdauungsfermente werden allgemein durch hohe Concentration der Lösungen in ihrer Wirksamkeit gehemmt. Ueber die Haltbarkeit oder die Abnahme der Gährkraft bei längerem Aufbewahren von getrocknetem Presssaft haben wir noch keine genügenden Erfahrungen gesammelt.

Das Verfahren zur Herstellung des getrockneten Hefepresssaftes ist dieses: 500 ccm frischer Saft werden im Vacuumeindampfapparat von Soxleth in einem grossen Glaskolben bei allmählichem Zufliessenlassen und unter Zusatz von einigen Tropfen Olivenöl an eine gut saugende Wasserstrahlpumpe angeschlossen, bei 20—25° rasch zur Syrupconsistenz eingedickt, was etwa ½ Stunde dauert, und hierauf in dünner Schicht auf mit Aether gereinigte Glasplatten aufgetragen. Das weitere Eindampfen erfolgte dann entweder im Vacuum bei 35° (Versuche 163, 166, 171 der Tabelle XXVI) oder auch an der Luft in einem gewöhnlichen Wärmeschrank, theils bei 34—35° (Versuche 164, 167, 172), theils bei 22° (Versuche 165, 168, 173). Nach etwa einem Tag wird das Product von den Glasplatten abgeschabt, gepulvert und über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator völlig getrocknet. 500 ccm Presssaft liefern so gegen 70 g gelbliches Pulver, das an getrocknetes Hühnereiweiss erinnert und angenehm nach Hefe riecht. Mit Wasser übergossen, geht es fast vollständig wieder in Lösung. War dabei das Verhältniss zwischen Trockensubstanz und Lösungsmittel ebenso gewählt worden, wie es in frischem Presssaft vorhanden ist, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach Zusatz von Saccharose nahezu dieselbe Gährkraft besitzt wie der ursprüngliche Presssaft (vergl. die Controllversuche 169, 170, 174, 175). Es erwies sich als gleichgültig, ob der bereits rasch eingedickte Saft dann weiter im Vacuum oder an der Luft getrocknet wurde; Sauerstoff scheint demnach kaum eine Wirkung auf Zymase zu besitzen. Die Versuche sind theils bei Gegenwart von Toluol, theils von Arsenit (zugesetzt als $AsO_2K$) durchgeführt; im letzteren Falle treten wieder merkwürdige Unregelmässigkeiten auf, wie solche schon früher in ähnlicher Weise beobachtet wurden [3]).

[1]) Diese Berichte **31**, 574.
[2]) Tab. XIV und XV, diese Berichte **31**, 1087.
[3]) Diese Berichte **31**, 1089.

Tabelle XXVI. Getrockneter Presssaft.

Je 2.8 g getrockneter Presssaft + 19 ccm Wasser bezw. 20 ccm frischer Presssaft; Zusatz von je 8 g Rohrzucker.

| No. | Nach Eindampfen auf Syrupconsistenz weiter getrocknet | Getrockneter Presssaft wieder aufgelöst | Antisepticum | Temperatur | Kohlendioxyd in g nach Stunden | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 16 | 40 | 64 Kohlensäure-verdrängung | | 88 Kohlensäure-verdrängung | |
| | | | | | | | ohne | mit | ohne | mit |
| 161 | — | nachdem ein Monat gelegen | 1 pCt. Toluol | 14° | 0.21 | 0.48 | 0.65 | — | 0.76 | 0.87 |
| 162 | — | | » | 14° | 0.21 | 0.49 | 0.67 | — | 0.78 | — |
| 163 | Im Vacuum bei 35° | sofort nach Herstellung | » | 17° | 0.47 | 0.93 | 1.06 | — | — | — |
| 164 | An der Luft bei 35° | » » » | » | 17° | 0.49 | 0.98 | 1.11 | — | — | — |
| 165 | » » » » 22° | » » » | » | 17° | 0.48 | 0.92 | 1.04 | — | — | — |
| 166 | Im Vacuum bei 35° | » » » | 2 pCt. $As_2O_3$ | 17° | 0 | 0 | — | — | — | — |
| 167 | An der Luft bei 35° | » » » | » | 17° | 0 | 0 | — | — | — | — |
| 168 | » » » » 22° | » » » | » | 17° | 0.86 | 0.93 | 0.95 | 1.05 | — | — |
| 169 | Controllversuche mit demselben Presssaft vor dem Eindicken | | Ohne Zusatz | 17° | 0.42 | 0.95 | 1.28 | — | — | — |
| 170 | | | 2 pCt. $As_2O_3$ | 17° | 0.94 | 0.98 | 0.99 | 1.09 | — | — |
| 171 | Im Vacuum bei 35° | sofort nach Herstellung | 1 pCt. Toluol | 14° | 0.31 | 0.78 | 1.10 | — | 1.25 | — |
| 172 | An der Luft bei 35° | » » » | » | 14° | 0.28 | 0.68 | 1.03 | — | 1.27 | — |
| 173 | » » » » 22° | » » » | » | 14° | 0.29 | 0.72 | 0.95 | — | 1.03 | — |
| 174 | Controllversuche mit demselben Presssaft vor dem Eindicken | | » | 14° | 0.29 | 0.78 | 1.17 | — | 1.44 | 1.62 |
| 175 | | | » | 14° | 0.27 | 0.77 | 1.16 | — | 1.43 | — |

## 254. Richard Willstätter: Ueber die Constitution der Spaltungsproducte von Atropin und Cocaïn.

(III.[1]) Mittheilung über »Tropinsäure«.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

### Abbau der Tropinsäure zur normalen Pimelinsäure.

Tropin und Ecgonin liefern nach den Untersuchungen von G. Merling[2]) und von C. Liebermann[3]) bei der Oxydation durch Chromsäure zweicarboxylige Verbindungen von der Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_4$, Tropinsäuren, welche sich allein durch ihr optisches Verhalten unterscheiden: das Oxydationsproduct des Tropins ist inactiv, dasjenige des Ecgonins rechtsdrehend. Aus diesen Tropinsäuren verschiedener Herkunft habe ich vor einigen Jahren durch erschöpfende Methylirung nach A. W. Hofmann's Methode ein und dieselbe Spaltungssäure gewonnen, welche die Zusammensetzung $C_5H_6(COOH)_2$ besitzt und sich durch die Fähigkeit, vier Atome Brom unter Bildung einer gesättigten Verbindung zu addiren, als eine Diolefindicarbonsäure erweist. Für dieses gemeinsame Abbauproduct des Tropins und Ecgonins habe ich die Bezeichnung Piperylendicarbonsäure und folgende Constitutionsformel vorgeschlagen, in welcher der Ort der beiden Doppelbindungen willkürlich angenommen wurde:

$$CH_2 : \overset{\cdot}{C} . CH_2 . CH : \overset{\cdot}{C}H$$
$$\qquad\quad COOH \qquad\quad COOH$$

Diese Auffassung gründete sich auf Merling's Anschauung von der Constitution des Tropins und insbesondere auf die Betrachtung der Tropinsäure als $\alpha\beta'$-Dicarbonsäure des *N*-Methylpiperidins. Als ich nun vor Kurzem Reactionen des Tropinons beobachtete, welche die Unzulänglichkeit der Merling'schen Auffassung erkennen liessen, änderte ich meine Ansicht von der Natur der Tropinsäure und zog für dieselbe die nachstehenden drei, und zwar vorzugsweise die mit II und III bezeichneten Constitutionsformeln einer *N*-Methylpyrrolidincarbonessigsäure in Betracht:

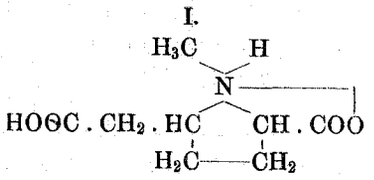
---

[1]) Die vorliegende Arbeit schliesst sich an die früheren Mittheilungen über »Tropinsäure«: Diese Berichte **28**, 2277 und 3271, und an die VIII. Abhandlung über »Ketone der Tropingruppe«, diese Berichte **30**, 2679, an.

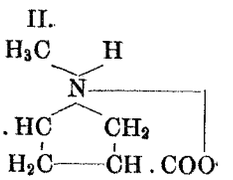
[2]) Ann. d. Chem. **216**, 329 (S. 348.)

[3]) Diese Berichte **23**, 2518 und **24**, 606.

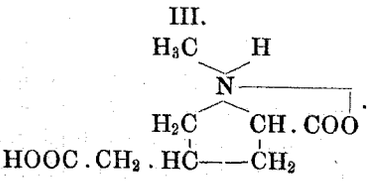
I.



II.



III.



Zwischen diesen Formeln der Tropinsäure habe ich eine völlig sichere Entscheidung vom Studium der Reduction der Piperylendicarbonsäure erwartet und erhalten; es diente für alle Versuche sowohl Piperylendicarbonsäure aus Tropin wie auch aus Ecgonin.

Die Perhydrirung dieser recht schwer zugänglichen, ungesättigten Säure bot Schwierigkeiten. Bei wiederholter Bearbeitung mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam in kochender Flüssigkeit und Abstumpfung des entstehenden Aetznatrons durch Kohlensäure nimmt die Piperylendicarbonsäure nicht mehr als zwei Atome Wasserstoff auf, unter Bildung einer Olefindicarbonsäure, $C_7H_{10}O_4$, eines Homologen der Hydromuconsäure. Hingegen entsteht bei der Reduction mit Natriumamalgam in ätzalkalischer Lösung unter genau ermittelten Bedingungen neben einer zweiten ungesättigten Dihydropiperylendicarbonsäure ein gesättigtes Reductionsproduct vom Schmp. 105—106° und der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_4$, welches sich bei sorgfältigem Vergleich als identisch mit normaler Pimelinsäure erwies.

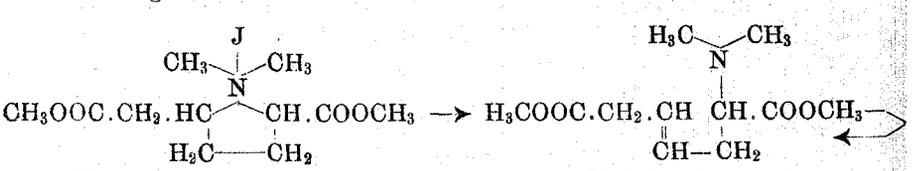
Hieraus geht mit Bestimmtheit hervor, dass die oben angeführte Formel der Piperylendicarbonsäure unrichtig ist, dass letztere vielmehr die normale, unverzweigte Kohlenstoffkette einer Heptadiëndisäure enthält, entsprechend der folgenden Constitutionsformel:

$$HOOC . CH : CH . CH : CH . CH_2 . COOH.$$

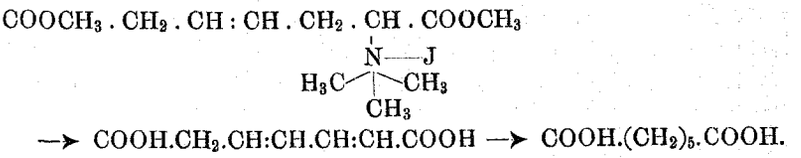
Während nun über die Structur der Kohlenstoffkette kein Zweifel mehr möglich ist, bleibt die Lage der beiden Doppelbindungen noch unbewiesen; indessen macht es das Verhalten der Säure gegen Natriumamalgam wahrscheinlich, dass die eine Doppelbindung sich in $\Delta^{2\beta}$, die zweite in $\Delta^{\gamma\delta}$ befindet; bei der Reduction in Sodalösung wird nur die erstere ($\Delta^1$) gesättigt, beim Arbeiten in ätzalkalischer Lösung kann die zweite Doppelbindung zum Carboxyl hin wandern, wodurch die vollständige Reduction ermöglicht wird.

Nicht allein für die Betrachtung der Piperylendicarbonsäure, sondern ebenso wohl für die Auffassung der Tropinsäure ist das

Auftreten der Pimelinsäure in der letzten Phase des Abbaues ausschlaggebend. Denn es ist vollkommen ausgeschlossen, dass bei der erschöpfenden Methylirung des Tropinsäureesters, nämlich bei der alternirenden Einwirkung von Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur und von wässrigen Alkalien irgend eine Veränderung des Kohlenstoffskeletts stattfindet. Nun vermag der Bildung von Pimelinsäure aus Tropinsäure die Merling'sche Formel einer Methylpiperidin-$\alpha\beta'$-dicarbonsäure nicht Rechnung zu tragen; aber ebenso wenig genügen meine oben angeführten Formeln II und III einer $\alpha\beta'$-Carbonessigsäure des *N*-Methylpyrrolidins der neuen Beobachtung, da dieselben nur die Entstehung einer $\alpha$- oder $\beta$-Methyladipinsäure erwarten lassen. Von den im Vorausgehenden in Betracht gezogenen Formeln der Tropinsäure ist es allein die mit I bezeichnete, welche mit der Bildung der normalen Heptandisäure in Einklang steht; die Tropinsäure ist die $\alpha\alpha'$-Carbonessigsäure des *N*-Methylpyrrolidins. Für ihre erschöpfende Methylirung ergiebt sich nun folgende Formulirung:



Tropinsäureesterjodmethylat — Methyltropinsäureester





Da der Mechanismus der Tropinsäurebildung aus Tropin durch die Isolirung des Tropinons als eines Zwischenproductes und namentlich durch den Nachweis ihrer Entstehung aus Dihydroxytropidin[1]) völlig aufgeklärt ist, so erlaubt die Gewinnung der Pimelinsäure auch directe Schlüsse auf die Constitution von Tropin und von Ecgonin. Die beiden Carboxyle der Tropinsäure und mithin auch diejenigen der Pimelinsäure sind enthalten im Tropin als Gruppe: $CH_2.CH.OH$; die Gruppirung $\left\{\begin{matrix}.C.COOH\\.C.COOH\end{matrix}\right.$ ist entstanden aus $\left\{\begin{matrix}.C.CO\\.C.CH_2\end{matrix}\right.$.

[1]) R. Willstätter, diese Berichte 28, 2277. Diese mit A. Ladenburg's Auffassung in Widerspruch stehende Bildung von Tropinsäure aus Tropidin macht es überflüssig, hier nochmals auf die Ansicht Ladenburg's von der Tropinsäure einzugehen, obwohl dieselbe im Stande wäre, die Entstehung von Pimelinsäure zu erklären.

Folglich müssen Tropin und Ecgonin die unverzweigte Kohlenstoffkette der Pimelinsäure enthalten in Form des Kohlenstoffsiebenrings; das Tropinon muss die Atomgruppirung des Suberons, $\begin{matrix} C.C.C \\ \cdot \\ C.C.C \end{matrix}\!\!>\!CO$, enthalten.

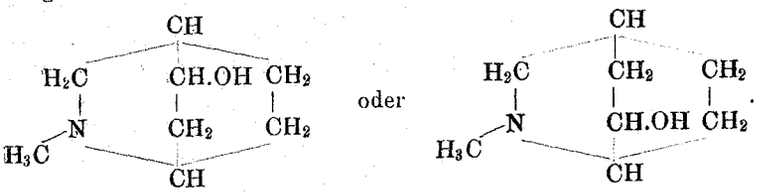
Ausser der Reduction mit Natriumamalgam habe ich auch die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Piperylendicarbonsäure untersucht. Auch hierbei erhielt ich eine um zwei Atome Wasserstoff reichere Verbindung, eine dritte Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4$, welche indessen von den Dihydropiperylendicarbonsäuren völlig verschieden ist. Das bei der Behandlung mit Jodwasserstoff gebildete, prachtvoll krystallisirende Reductionsproduct ist nämlich eine gesättigte und einbasische Säure, die sich bei der Titration und Untersuchung der Salze als eine Lactonsäure erwies. Ich vermuthe, dass in ihr das noch unbekannte Lacton der $\gamma$-Oxypimelinsäure vorliegt; es wäre leicht zu verstehen, dass eine Doppelbindung der Heptadiëndisäure mit Wasserstoff, die andere ($\Delta^2$) mit Jodwasserstoff gesättigt würde und dass die intermediär entstehende $\gamma$-Jodpimelinsäure unter Abspaltung von Jodwasserstoff in ihr Lacton überginge, entsprechend folgenden Symbolen:

$$COOH.CH{:}CH.CH{:}CH.CH_2.COOH \longrightarrow COOH.CH_2.CH_2.CHJ$$
$$.CH_2.CH_2.COOH \longrightarrow COOH.CH_2.CH_2.\underline{CH.CH_2.CH_2.COO}.$$

Die eingehendere Untersuchung dieser Lactonsäure sowie Versuche zu ihrer synthetischen Gewinnung habe ich in Angriff genommen.

### Ueber die Constitution von Tropin und Ecgonin.

In einer Untersuchung über die Constitution des Tropins[1]) bin ich im vorigen Semester zu dem Ergebniss gelangt, dass die von G. Merling[2]) vorgeschlagene Constitutionsformel des Tropins nicht richtig ist.




Ich hatte gefunden, dass das Keton des Tropins, Tropinon, bei der Einwirkung von Benzaldehyd ein Dibenzalderivat, von salpetriger

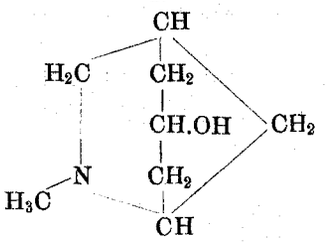
[1]) Diese Berichte 30, 2679. [2]) Diese Berichte 24, 3108.

Säure eine Diisonitrosoverbindung liefert, dass bei der Reaction mit Diazobenzolchlorid zwei Phenylhydrazinreste in das Molekül eintreten und dass das Keton analog dem Aceton mit Oxalester successive zu Tropinonmonooxalester und -Dioxalester condensirt werden kann. Durch diese Beobachtungen wurde bewiesen, dass das Carbonyl im Tropinon mit zwei Methylengruppen unmittelbar verbunden ist, dass mithin Tropin die Gruppe $.CH_2.CH(OH).CH_2.$ enthält. Diese Kette ist im Tropin, wie aus der ohne Kohlenstoffverlust stattfindenden Oxydation zu der bekannten zweicarboxyligen Tropinsäure hervorgeht, beiderseits an Kohlenstoff gebunden zu folgender Atomgruppirung:

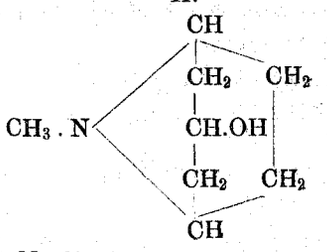
$$\cdot \gtrless C . CH_2 . CH(OH) . CH_2 . C \lessgtr$$

Die endständigen Kohlenstoffatome dieser Kette sind mit den Restbestandtheilen des Moleküls, nämlich mit der Gruppe $N.CH_3$, ferner mit zwei Kohlenstoff- und sechs Wasserstoff-Atomen, zu einem gesättigten Gebilde vereinigt, folglich zu einer aus zwei Ringsystemen combinirten Verbindung, was überhaupt nur auf drei verschiedene Weisen geschehen kann, entsprechend den folgenden möglichen Formeln des Tropins:

I.

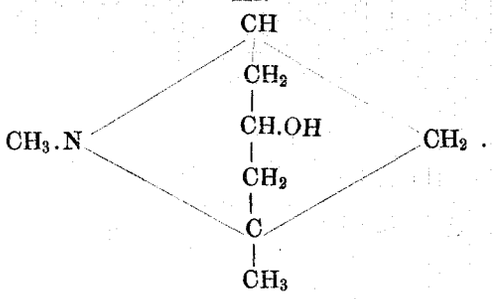


II.



Tropin (nach Merling).

III.



viel durchforschten Gebiet überraschend gering ist, welche erlauben, zwischen den drei Formeln eine Entscheidung zu treffen.

Die Formel III erklärte ich für ausgeschlossen und von den beiden übrigen, welche das Gemeinsame haben, dass nach ihnen im Tropin der Pyrrolidinring enthalten ist, gab ich der ersten Formel den Vorzug, weil sie eine ungezwungene Erklärung für die Bildung von Adipinsäure beim Behandeln von Tropinsäureesterjodmethylat mit Kali ermöglicht.

Der nunmehr durchgeführte Abbau der Tropinsäure zur normalen Pimelinsäure beweist indessen, dass ich unter den drei Formeln nicht die richtige gewählt habe, dass vielmehr die Formel I ebenso wie III, da sie sich mit dieser Beobachtung nicht in Einklang bringen lassen, auszuschliessen sind.

Hingegen ist durch die Ueberführung von Tropin in Pimelinsäure die Richtigkeit der zweiten Formel sicher bewiesen, welche allein die unverzweigte Kette von sieben Kohlenstoffatomen aufweist.

Gemäss dieser Constitutionsformel enthalten die Verbindungen der Tropingruppe die Combination eines *N*-Methylpyrrolidin- und *N*-Methylpiperidinkernes zu einem System, dessen Peripherie ein aus sieben Kohlenstoffatomen bestehender Ring bildet.

Während das Tropin nach Merling's Formel als Piperidin- und Hydrobenzol-Derivat, nach meiner früheren Auffassung als Abkömmling des Pyrrolidins und Hydrobenzols zu betrachten war, erscheint das Alkaloïd nunmehr als Derivat des Pyrrolidins und Piperidins und Cycloheptans.

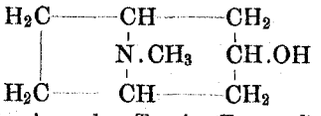
Bestätigt sich somit die vor Kurzem entwickelte Anschauung, der zu Folge diese grosse und wichtige Gruppe von Pflanzenbasen zu den Abkömmlingen des Pyrrolidins zählt, so wird nun zugleich hier zum ersten Male, wie ich glaube, die Existenz des Kohlenstoffsiebenrings in einer Reihe natürlicher organischer Verbindungen beobachtet.

Die neu aufzustellenden Constitutionsformeln für die Alkaloïde der Tropingruppe zeigen die Besonderheit, dass sie dem Abbau dieser Substanzen sowohl zur Pyrrol- wie auch zur Pyridin-Reihe Rechnung tragen; sie lassen sich mit allen früheren Beobachtungen in Einklang bringen und zwar mit der Mehrzahl der Thatsachen in sehr klarer und befriedigender Weise.

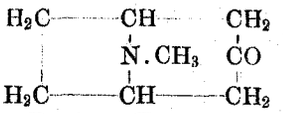
Im Folgenden stelle ich für die wichtigsten Verbindungen der Tropanreihe[1]) die neuen Formeln zusammen: für die stereoisomeren Alkoholbasen Tropin und $\psi$-Tropin, das Spaltungsproduct des Cocanebenalkaloïds Tropacocaïn, für das Keton Tropinon, welches als ein Suberon mit einer Stickstoffbrücke erscheint, für die sauerstofffreien Basen Tropidin, in welchem nun zum Unterschied von den früheren

[1]) Ueber die »Tropan-Nomenclatur« cfr. diese Berichte 30, 2692.

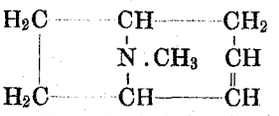
Formeln der Ort der Doppelbindung eindeutig festgelegt ist, und für das gesättigte Hydrotropidin, die Grundsubstanz der Reihe:



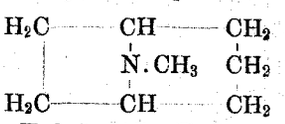
Tropin und $\psi$-Tropin (Tropanol).



Tropinon (Tropanon).



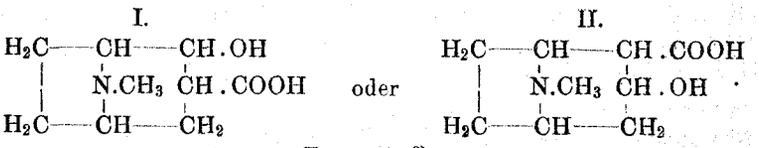
Tropidin (Tropen).



Hydrotropidin (Tropan).

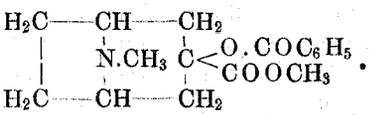
Das nämliche Ringsystem des Tropans ist in den stickstoffhaltigen Spaltungsproducten von Cocaïn, im Ecgonin und Anhydroecgonin enthalten, wofür durch die Reduction der auch aus Ecgonin bereiteten Piperylendicarbonsäure ein neuer Beweis erbracht wird. Wenn nun auch die Stellung des Carboxyls im Anhydroecgonin und im Hydroecgonidin[1]) (Tropancarbonsäure, $C_9H_{16}NO_2$), das ich durch Reduction von Anhydroecgonin dargestellt habe, und der Ort von Hydroxyl sowie Carboxyl im Ecgonin noch nicht direct experimentell ermittelt worden ist, so wird man doch bei Berücksichtigung der Oxydation von Ecgonin zur Tropinsäure nur zwischen folgenden beiden Constitutionsformeln zu wählen haben:

I. II.



Ecgonin[2]).

Hingegen kommt dem aus Tropinon synthetisch bereiteten Isomeren des Cocaïns, dem $\alpha$-Cocaïn[3]), nun folgendes Structurschema zu:



Aus Tropin und Ecgonin entsteht Tropinsäure ganz ebenso wie Imidodimethylessigdimethylpropionsäure aus Triacetonamin nach W. Heintz[4]), nämlich durch Sprengung des Piperidinrings zwischen den

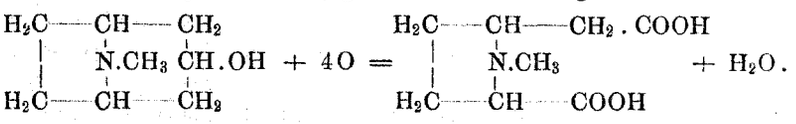
[1]) Diese Berichte 30, 702.

[2]) Nur der Einfachheit halber ist hier das Ecgonin als Carbonsäure, nicht als inneres Salz (Betaïnformel) geschrieben.

[3]) R. Willstätter, diese Berichte 29, 2216.

[4]) Ann. d. Chem. 198, 42.

benachbarten Gruppen, CH.OH und $CH_2$ (bezw. CH.COOH), indem diese zu Carboxylen werden, gemäss der Gleichung:



Schwieriger verständlich ist allein die Spaltung des Tropinsäureesterjodmethylats, welche sich unter der Einwirkung von Aetzkali bei höherer Temperatur vollzieht, in Adipinsäure, Ameisensäure und Dimethylamin, d. i. die Reaction, welche mich so lange davon abgehalten hat, die jetzt vorgeschlagene Tropinformel anzunehmen, bis ein glatter und zuverlässiger Abbau der Tropinsäure gefunden war. Immerhin kann man sich von diesem Spaltungsprocess eine Vorstellung machen, wie in Kürze durch folgende Symbole angedeutet werden mag:

$$COOH . CH_2 . CH : CH . CH_2 . \underset{\displaystyle N(CH_3)_2}{CH} . COOH + H_2O$$

Methyltropinsäure

$$= NH(CH_3)_2 + COOH . CH_2 . CH : CH . CH_2 . CH(OH) . COOH.$$

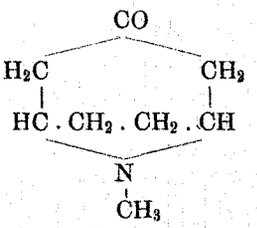
$$COOH . CH_2 . CH : CH . CH_2 . CH(OH) . COOH$$
$$= COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH : C(OH) . COOH$$
$$= COOH . (CH_2)_4 . CO . COOH.$$

$$COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . COOH + H_2O$$
$$= COOH.(CH_2)_4.COOH + H.COOH.$$

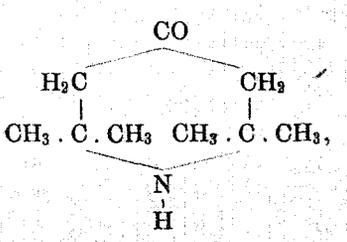
Wenngleich es sich hier bestätigt, dass diese und andere tiefgreifende Zersetzungsreactionen keine sicheren Schlüsse auf die Constitution der Alkaloïde erlauben, so werden doch immerhin die Reactionen sehr wohl erklärlich, durch welche Pyridinderivate aus Tropin und Ecgonin erhalten worden sind, nämlich die Bildung von Methyldibrompyridin und Dibrompyridin[1]) aus Tropidin, ferner die Umwandlung von Norhydrotropidin in $\alpha$-Aethylpyridin, welche A. Ladenburg[2]) durch Destillation mit Zinkstaub bewirkte und die Entstehung der nämlichen Pyridinbase beim Destilliren von Ecgonin mit Kali und Zinkstaub nach C. Stöhr[3]), endlich die Oxydation von Tetrabromtropinon zu Tribrompyridin durch Salpetersäure[4]). Die Bildung von Aethylpyridin beruht auf der Sprengung des Pyrrolidinrings durch Wasserstoffaufnahme und Dehydrogenisation des Piperidins:

[1]) Ann. d. Chem. **217**, 144. [2]) Diese Berichte **20**, 1647.
[3]) Diese Berichte **22**, 1126.
[4]) R. Willstätter, diese Berichte **29**, 2228.

Besonders klar treten auf Grund der veränderten Formulirung die nahen Beziehungen zwischen den Alkaloïden der Atropin- und Cocaïn-Gruppe einerseits und den synthetischen Basen der Triacetonaminreihe andererseits hervor, auf welche E. Fischer[1]) zuerst bei seinen Versuchen über Triacetonalkamin aufmerksam gemacht hat: Triacetonamin (sowie Vinyldiacetonamin) und Tropinon sind $\alpha\alpha'$-substituirte $\gamma$-Piperidone von so ähnlicher Structur:



Tropinon



Triacetonamin

dass die Analogien in der physiologischen Wirkung, welche bei den Untersuchungen von E. Fischer[1]) über das Mandelsäurederivat von *N*-Methyltriacetonalkamin, von G. Merling[2]) über Eucaïn und von C. Harries[3]) über Tropeïne der Triacetonaminreihe zu Tage getreten sind, ihre Erklärung finden.

### Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte von Tropin und Ecgonin.

Als einen hauptsächlichen Vorzug der neuen Auffassung von der Constitution des Tropins und Ecgonins betrachte ich es, dass mit einem Male volles Licht fällt auf die grosse Schaar interessanter stickstofffreier Spaltungsproducte, welche von diesen Alkaloïdgruppen deriviren. Diese Abbauproducte, Kohlenwasserstoffe, Verbindungen der Aldehyd- und Keton-Klasse und Carbonsäuren, haben bisher der Erforschung die grössten Schwierigkeiten geboten; zum Theil blieb ihre Natur unaufgeklärt, für die Constitution eines anderen Theiles wurden Anschauungen entwickelt, deren Grundlage eine unrichtige Betrachtung des Ausgangsmaterials bildete und die heute der Kritik nicht mehr Stand halten können.

Die Mehrzahl dieser stickstofffreien Verbindungen entsteht durch Jodmethylatspaltungen, also durch sehr gelinde Reactionen.

Wir können in der Reihe des Tropins und Ecgonins zwei verschiedene Arten von Jodmethylaten unterscheiden:

1. Jodmethylate, die sich analog dem Jodmethylat des *N*-Methylpiperidins verhalten, welche sich also bei der erschöpfenden Methylirung

[1]) Diese Berichte 16, 1604. [2]) Chem.-Ztg. 1896, Repert. S. 145.
[3]) Ann. d. Chem. 296, 328, und diese Berichte 31, 665.

zunächst in dem Dimethylpiperidin entsprechende Verbindungen überführen lassen und erst bei der Spaltung der aus diesen Zwischenproducten gewonnenen Ammoniumjodide stickstofffreie Körper liefern. Hierzu gehören die Jodmethylate von Hydrotropidin, Tropidin, Tropin, Hydroecgonidinester.

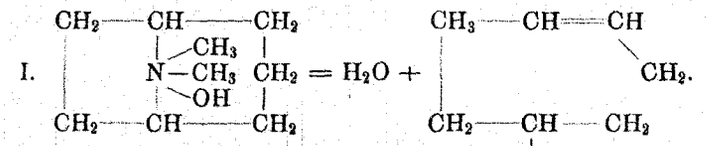
2. Jodmethylate, welche direct bei der Einwirkung von Alkalien Dimethylamin abspalten unter Bildung von stickstofffreien Spaltungsproducten. Das sind die Jodmethylate des Tropinons, Ecgoninesters und Anhydroecgoninesters.

Auf Grund der oben entwickelten Constitutionsformeln nehme ich an, dass in diesen Fällen der directen Eliminirung der $N.CH_3$-Gruppe oder der erschöpfenden Methylirung Abkömmlinge des ungesättigten Kohlenstoffsiebenringes entstehen: Als solche betrachte ich die Kohlenwasserstoffe Tropiliden und Hydrotropiliden, das als Tetrahydrobenzaldehyd aufgefasste Tropilen, die sogenannten *p*-Methylendihydrobenzoësäuren (drei Isomere) und die Hydrotropilidencarbonsäure.

Es fällt heute jede Veranlassung fort, in der Mehrzahl dieser Spaltungsproducte eine isolirte oder eine brückenartig gebundene Methylengruppe vorauszusetzen, welche man früher auf Grund der Merling'schen Tropinformel anzunehmen gezwungen war.

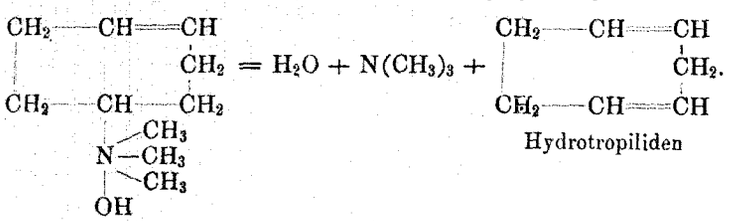
So ist z. B. die erschöpfende Methylirung der Grundsubstanz Tropan (Hydrotropidin), welche ich im vorigen Jahre durchgeführt habe[1]), nun in folgender Weise zu formuliren[2]):

I.



Hydrotropidinmethylammoniumhydroxyd — Methylhydrotropidin

II.



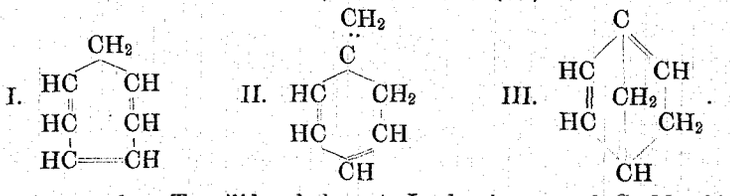
Methylhydrotropidinmethylammoniumhydroxyd — Hydrotropiliden

[1]) Diese Berichte **30**, 721.

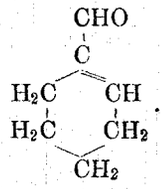
[2]) Hypothetisch bleibt der Ort der Doppelbindungen in den angeführten Spaltungsproducten.

Die Structur des entstehenden Kohlenwasserstoffs Hydrotropiliden ($C_7H_{10}$) vom Sdp. 120—121° und spec. Gewicht 0.8929 ($^0/_0$), welcher mit Bromwasserstoff ein ungesättigtes Hydrobromid liefert, blieb damals unaufgeklärt[1]; ich halte denselben jetzt für ein Cycloheptadiën, womit alle Beobachtungen (der hohe Siedepunkt, die hohe Dichte) übereinstimmen, und wahrscheinlich für identisch mit dem Heptamethylenterpen ($C_7H_{10}$ vom Sdp. 120—121°), das W. Markownikoff[2]) aus Suberon gewonnen hat.

Bei der erschöpfenden Methylirung von Tropidin und Tropin haben lange zuvor A. Ladenburg[3]) und G. Merling[4]) den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Kohlenwasserstoff Tropiliden ($C_7H_8$) erhalten; in diesem ist offenbar ein Cycloheptatriën zu erblicken, von folgender Formel (I), der ich die von Merling vorgeschlagene (II) und die von A. Einhorn und mir[5]) befürwortete (III) an die Seite stelle:




Ausser dem Tropiliden haben A. Ladenburg und G. Merling bei der erschöpfenden Methylirung von Tropin und Tropidin eine Verbindung $C_7H_{10}O$ aufgefunden, das Tropilen, welches von Merling und neuerdings auch von G. Ciamician und P. Silber[6]) als Tetrahydrobenzaldehyd angesprochen wurde:



[1]) Bei dieser Gelegenheit will ich die Charakteristik des Hydrotropilidens ergänzen durch Anführung seiner optischen Constanten, welche Hr. Prof. J. F. Eykman zu ermitteln die Güte hatte. Ich verdanke Hrn. Prof. Eykman folgende Angaben:

| | Mol.-Refr. | $\beta$ | $\alpha$ | A |
|---|---|---|---|---|
| $d = 0.8859$ | nach Formel | 1.51663 | 1.50066 | 1.48122 |
| $t^0 = 12.4^0$ | $n - 1$ | 54.82 | 53.12 | 51.06 |
| M.V. = 106.11 | $(n^2 - 1)(n^2 + 2)$ | 32.08 | 31.24 | 30.21 |
| | $(n^2 - 1)(n + 0.4)$ | 71.98 | 69.89 | 67.35 |

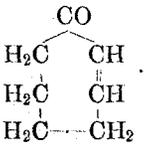
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **1895** (I), 285. Leider ist mir diese Abhandlung nur in dem kurzen Referat der Berichte (29, Ref. 89) zugänglich; im Chem. Centralblatt scheint dieselbe nicht referirt worden zu sein.

[3]) Diese Berichte **14**, 2403, und Ann. d. Chem. **217**, 132.

[4]) Diese Berichte **24**, 3121. [5]) Ann. d. Chem. **280**, 120.

[6]) Diese Berichte **29**, 486 und Gazz. chim. ital. **26** (II), 151.

Da ich mit einer experimentellen Untersuchung des Tropilens beschäftigt bin, möchte ich nur kurz erwähnen, dass ich in demselben nicht einen Aldehyd, sondern ein Keton vermuthe, und zwar ein Cycloheptenon[1]) ($\Delta^{\alpha\beta}$) nachstehender Formel:



Spricht gegen die Auffassung als Hydrobenzaldehyd schon die Entstehung bei der Destillation des Dimethyltropinjodürs mit Kali, sowie ferner der hohe Siedepunkt (186—188°), so wird dieselbe besonders durch folgende Beobachtungen unwahrscheinlich. Tropilen lässt sich nicht zu einer Tetrahydrobenzoësäure oxydiren; es giebt mit Benzaldehyd in verdünnter alkalischer Lösung sofort eine Benzalverbindung und liefert eine Oxymethylenverbindung (intensive rothviolette Eisenchloridreaction) unter den von L. Claisen[2]) vorgeschriebenen Bedingungen, was nur bei Ketonen mit der Gruppe $CO \cdot CH_2$ beobachtet worden ist.

Für die um zwei Atome Wasserstoff ärmere Verbindung hingegen, welche A. Eichengrün und A. Einhorn[3]) bei der Zersetzung von Anhydroecgonindibromid durch Soda entdeckten und die von G. Ciamician und P. Silber[4]) sowie von mir[5]) als Spaltungsproduct des Tropinonjodmethylats beobachtet wurde, ist die Structur eines Dihydrobenzaldehyds festgestellt, da sich derselbe nach Eichengrün und Einhorn[6]) zur Dihydrobenzoësäure oxydiren lässt; doch lässt es sich wohl annehmen, dass der Dihydrobenzaldehyd nicht ein primäres, sondern ein secundäres Reactionsproduct darstellt, gebildet aus einem intermediär entstehenden, unbeständigen Cycloheptadiënon[7]).

Endlich möchte ich noch meine Ansicht über die Carbonsäuren aus Ecgonin, Anhydroecgonin und Hydroecgonidin, um einer in Aussicht genommenen erneuten Bearbeitung nicht vorzugreifen, nur in

[1]) Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass A. Ladenburg schon im Jahre 1881 auf die Aehnlichkeit von Tropilen und Suberon in der Zusammensetzung und im Siedepunkt aufmerksam machte (diese Berichte **14**, 2405).

[2]) Ann. d. Chem. **281**, 308.

[3]) Diese Berichte **23**, 2870.

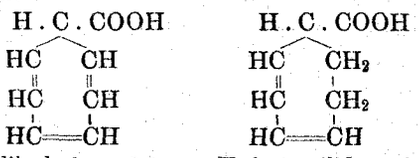
[4]) Diese Berichte **29**, 490.

[5]) Diese Berichte **29**, 393.

[6]) l. c. und diese Berichte **26**, 451.

[7]) Ich möchte hier bemerken, dass mir des Oefteren bei der Darstellung von Dihydrobenzaldehyd das anfängliche Auftreten eines intensiven pfefferminzähnlichen Geruches auffiel, welcher bald von dem stechenden Dihydrobenzaldehydgeruch verdrängt wurde; die nämliche Beobachtung hat A. Einhorn schon früher bei der Zersetzung von Tropidindibromid gemacht, diese Berichte **23**, 2893.

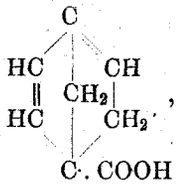
aller Kürze andeuten, nämlich über die *p*-Methylendihydrobenzoësäuren ($C_7H_7 . CO_2H$), welche A. Einhorn, Tahara und Friedländer[1]) entdeckt und Einhorn und R. Willstätter[2]) untersucht haben, sowie über die von mir[3]) aufgefundene Hydrotropilidencarbonsäure ($C_7H_9 . CO_2H$). Aus den Esterjodmethylaten von Ecgonin entstehen ungemein leicht und glatt ohne Zwischenproducte die *p*-Methylendihydrobenzoësäuren, dagegen lässt sich die erschöpfende Methylirung des Hydroecgonidins unter Festhaltung der dem Dimethylpiperidin entsprechenden Zwischenstufe schrittweise durchführen; in allen diesen Fällen aber erscheint es nun bei Annahme der oben entwickelten Constitutionsauffassung des Ecgonins als zweifellos, dass die Spaltungssäuren das unveränderte Kohlenstoffskelett des Ausgangsmaterials enthalten, dass sie also ungesättigte Carbonsäuren der Cycloheptanreihe sind. Diese Annahme mag in folgenden Formeln für eine der drei bekannt gewordenen *p*-Methylendihydrobenzoësäuren und für Hydrotropilidencarbonsäure ausgedrückt werden:




*p*-Methylendihydrobenzoësäure. Hydrotropilidencarbonsäure.

Es wird durch diese Annahme die Säure $C_7H_9 . CO_2H$ als Cycloheptadiëncarbonsäure angesprochen, die Säuren $C_7H_7 . CO_2H$ (welche füglich Tropilidencarbonsäuren benannt werden dürften) als Cycloheptatriëncarbonsäuren, ohne dass über den Ort der Doppelbindungen Vermuthungen geäussert werden sollen.

Das gesammte Verhalten dieser merkwürdigen ungesättigten Säuren lässt sich, wie ich glaube, auf Grund dieser Annahme weit ungezwungener erklären, als nach den von A. Einhorn und mir vorgeschlagenen Constitutionsformeln, z. B. für die aus Anhydroecgonin bereitete *p*-Methylendihydrobenzoësäure:




[1]) Diese Berichte **26**, 324 und 1482.

[2]) Ann. d. Chem. **280**, 96, und diese Berichte **27**, 2823, sowie R. Willstätter, Ueber die Constitution und Reduction der *p*-Methylendihydrobenzoësäure, Inaug.-Diss., München 1894.

[3]) Diese Berichte **30**, 702.

welche den Widerspruch zwischen der damaligen Structurauffassung des stickstoffhaltigen Ausgangsmaterials und der hydrirten Spaltungssäuren überbrücken sollten. Bei der Anlagerung und darauf folgenden Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff geht die *p*-Methylendihydrobenzoësäure vom Schmp. 33° über in *p*-Toluylsäure; bei der Reduction mit Natriumamalgam sowie mit Natrium in alkoholischer Lösung entstehen aber Hydrosäuren, welche wohl nicht, wie speculativ angenommen wurde, Aethylcyclopentancarbonsäuren sind, sondern Cycloheptencarbonsäuren und Cycloheptancarbonsäure.

Vor einigen Wochen haben E. Buchner und A. Jacobi[1]) erwähnt, dass die $\Delta^1$-Suberencarbonsäure eine auffallende Aehnlichkeit mit der von Einhorn und mir als $\Delta^1$-1.4-Aethylcyclopentencarbonsäure beschriebenen Verbindung zeigt und dass auch die Amide der zugehörigen perhydrirten Säuren übereinstimmen; immerhin bezweifeln diese Forscher die Identität der angeführten Verbindungen, da sie einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt für das Amid der ungesättigten Säure finden. Ich bin davon überzeugt, dass sich bei der angekündigten weiteren Untersuchung die volle Identität ergeben wird und möchte meinerseits darauf aufmerksam machen, dass die $\beta$-Isophenylessigsäure von E. Buchner[2]) eine ganz überraschende Aehnlichkeit[3]) mit der *p*-Methylendihydrobenzoësäure aus Ecgonin vom Schmp. 55—56° (Schmelzpunkt des Amids[4]) 101—102°) zeigt, sodass auch die Frage der Identität dieser Verbindungen Interesse verdient.

## Experimenteller Theil.

### Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die für meine Versuche benöthigte Tropinsäure habe ich nach der nämlichen Methode wie früher aus Tropin sowie aus Ecgonin gewonnen und nur die Weise der Isolirung[5]) abgeändert. Vortheilhafter, als der Weg über das Ammoniumsalz ist es, nach der Oxydation mit

[1]) Diese Berichte **31**, 399; man vergleiche auch A. Einhorn und R. Willstätter, Ann. d. Chem. **280**, 107.

[2]) $\beta$-Isophenylessigsäure vom Schmp. 55—56° (Schmp. des Amids 98°), cfr. E. Buchner und F. Lingg, diese Berichte **31**, 402.

[3]) Ich erlaube mir zu erwähnen, dass ich auf der Naturforscherversammlung zu Frankfurt a. M. 1896, gelegentlich der Discussion nach dem Vortrag E. Buchner's »Ueber Pseudophenylessigester«, zuerst auf die Aehnlichkeit zwischen *p*-Methylendihydrobenzoësäure und ihren Reductionsproducten mit den isomeren Säuren E. Buchner's und deren Hydroproducten aufmerksam gemacht habe.

[4]) Diese Berichte **27**, 2828.

[5]) Analog der Isolirung von Hygrinsäure nach C. Liebermann und G. Cybulski, diese Berichte **28**, 578.

Chromsäure in schwefelsaurer Lösung und Reduction überschüssigen Oxydationsmittels durch schweflige Säure mit siedender concentrirter Baryumhydroxydlösung gemeinsam Chromsäure und Schwefelsäure auszufällen; die Flüssigkeit wird von der grossen Niederschlagsmenge mit Hülfe eines Pukall'schen Thonfilters getrennt, die Niederschläge müssen wiederholt mit viel Wasser ausgekocht und abgesaugt werden; endlich wird aus der eingeengten Lösung das Baryum quantitativ mit Schwefelsäure abgeschieden. Auf diese Weise erhält man die Tropinsäure rascher und sofort in bedeutend reinerem Zustande.

Die erschöpfende Methylirung des (*i*- und *d*-) Tropinsäureesters erfolgt genau nach der in meiner letzten Mittheilung über Tropinsäure gegebenen Vorschrift[1]); 20 g Ester lieferten 6.3 g Piperylendicarbonsäure, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser völlig gereinigt wurde (Schmp. 169°).

Zur Ergänzung meiner früheren Angaben habe ich nur nachzutragen, dass Hr. Professor Dr. J. Herzig in Wien die Freundlichkeit hatte, das Tropinsäureesterjodmethylat nach seiner und H. Meyer's[2]) Methylbestimmungsmethode zu untersuchen und mir das folgende Resultat mitzutheilen:

$C_5H_8(COOCH_3)_2 . NJ(CH_3)_2$. Ber. $(CH_3)_2$ 8.40. Gef. O . $CH_3$ 8.45.
» N . $CH_3$ 8.26.

### Reduction der Piperylendicarbonsäure mit Natriumamalgam.

Durch Einwirkung von Natrium in äthylalkoholischer Lösung liess sich die ungesättigte Säure nicht reduciren, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in kohlensaurer-alkalischer Lösung nahm dieselbe langsam zwei Atome Wasserstoff auf.

Die Lösung von 2 g Piperylendicarbonsäure in 30 g Wasser habe ich unter Kochen am Rückflusskühler und beständigem Einleiten von Kohlensäure mit 6 Portionen von je 50 g 4-procentigem Natriumamalgam bearbeitet, welches aus gereinigtem Quecksilber dargestellt war. Das Reductionsproduct wurde isolirt und nochmals in gleicher Weise mit 300 g Amalgam behandelt. Die neuerdings isolirte und aus Wasser umkrystallisirte Säure war von der Piperylendicarbonsäure durchaus verschieden.

Die Dihydropiperylendicarbonsäure (Heptendisäure) ist in heissem Wasser und Alkohol spielend leicht, in kaltem Wasser schwieriger, aber immerhin leicht löslich; sie krystallisirte bei langsamer Concentration der Lösung in prismatischen Krystallaggregaten

[1]) Diese Berichte **28**, 3271.
[2]) Monatsh. f. Chem. **15**, 613, und **16**, 599.

aus, welche unscharf bei 91° schmolzen. Ihre Lösung in Soda entfärbte Permanganat momentan.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.33.
Gef. » 53.22, » 6.80.

Die Analyse und der unscharfe Schmelzpunkt deuteten darauf hin, dass dies Reductionsproduct nicht rein war; indessen zeigte die Bromaddition, bei welcher die Säure ihr Gewicht annähernd verdoppelte und ein gesättigtes Dibromid lieferte, dass wirklich eine Heptendisäure vorlag.

Das Dibromid (eine Dibrompimelinsäure) krystallisirte aus concentrirter Ameisensäure in prächtigen Prismen vom Schmp. 130°; es ist in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser unlöslich.

$C_7H_{10}O_4Br_2$. Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.18.

Ein anderes Resultat ergab die Reduction in ätzalkalischer Lösung.

3 g Piperylendicarbonsäure wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und im siedenden Wasserbad mit 3 Portionen von je 30 g 4-procentigem Natriumamalgam allmählich versetzt. Nach etwa 10 Stunden, als das Natriumamalgam verbraucht war, habe ich die Säure wieder isolirt und dieselbe beim Umkrystallisiren aus Wasser in drei verschiedene Fractionen zerlegen können: in einen kleinen Antheil unveränderter Piperylendicarbonsäure, ferner in eine in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht lösliche Säure (a) und in eine auch in kaltem Wasser spielend leicht lösliche Fraction (b).

Die Fractionen a und b wurden, jede für sich, unter denselben Bedingungen wieder mit 45 g Natriumamalgam behandelt; nach erneuter Isolirung bestand a zum überwiegenden Theil aus gesättigter, b zum grösseren Theil aus ungesättigter Säure.

Das letztere Product erwies sich nach dem Umkrystallisiren als eine von der oben beschriebenen Dihydropiperylendicarbonsäure verschiedene Heptendisäure; bei der Spärlichkeit des Materials musste ich zwar auf ihre gründliche Untersuchung und Gewinnung in absolut reinem Zustande verzichten; indessen ging auch hier aus der Bromaddition hervor, dass wirklich eine Dihydropiperylendicarbonsäure mit einer Doppelbindung vorlag: im Bromdampf aufgestellt und von anhaftendem Brom durch Aufbewahren im Vacuumexsiccator befreit, vermehrte die Säure nämlich ihr Gewicht um 105 pCt. (Berechnet für die Addition von 2 Atomen Brom 102.6 pCt.)

Die zweite Dihydropiperylendicarbonsäure krystallisirte in schneeweissen, blumenkohlähnlich und baumartig verzweigten Aggregaten vom Schmp. 120—121°; sie ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.33.
Gef. » 53.44, » 6.48.

Titration: 0.1067 g Säure neutralisirten 13.6 ccm $^1/_{10}$-Normalalkali (berechnet 13.7 ccm).

Das Dibromid dieser Heptendisäure krystallisirte aus Ameisensäure in farblosen, glänzenden Spiessen vom Schmp. 140°; in kaltem Wasser schwer löslich.

$C_7H_{10}O_4Br_2$. Ber. Br 50.31. Gef. Br 49.98.

Titration: 0.0868 g Säure neutralisirten 5.4 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge, berechnet 5.5 ccm).

### Pimelinsäure.

Aus der oben mit a bezeichneten unreinen Fraction des Reductionsproductes von Piperylendicarbonsäure habe ich die reine normale Pimelinsäure auf drei verschiedene Weisen erhalten:

1. durch fünf- bis sechs-maliges Umkrystallisiren aus Wasser;

2. durch Erhitzen mit Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.7) auf 170° im Einschlussrohr und einmaliges Umkrystallisiren des isolirten Reductionsproductes unter Verwerfung des am leichtesten löslichen Antheiles;

3. durch mehrtägiges Aufbewahren über Brom und Umkrystallisiren aus kaltem Wasser unter Beseitigung der schwer löslichen Antheile.

In sämmtlichen Fällen wurde das Reductionsproduct als eine gegen Kaliumpermanganat in Sodalösung durchaus beständige Säure gewonnen. Dieselbe war in Wasser (in der Wärme spielend leicht), Alkohol, Aether und in siedendem Benzol leicht, in kaltem Benzol sehr schwer löslich und liess sich am besten aus letzterem Lösungsmittel oder aus Wasser umkrystallisiren. Sie bildete farblose, glasglänzende, lange, derbe Nadeln, lanzettförmige Blätter und federfahnenartig an einander gereihte Prismen; bei 105° begann sie zu schmelzen und war bei 106° völlig verflüssigt; bei höherer Temperatur sublimirte sie ohne Zersetzung.

Bei dem Vergleich des Reductionsproductes mit einem nach der Methode von A. Einhorn und R. Willstätter[1]) durch Einwirkung von Natrium auf Salicylsäure in amylalkoholischer Lösung bereiteten Präparat normaler Pimelinsäure ergab sich vollkommene Uebereinstimmung. Dagegen zeigte sich die Säure bestimmt verschieden von den zum Vergleich dargestellten Isomeren, deren Entstehung ursprünglich erwartet worden war, nämlich von $\alpha$-Methyladipinsäure[2]) (Schmp. 64°) und $\beta$-Methyladipinsäure[3]) (Schmp. 85—95°); auch von den ähnlich schmelzenden Isomeren war die Pimelinsäure leicht zu unter-

[1]) Diese Berichte **27**, 331.

[2]) W. A. Bone und W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **1895**, 115, und C. Montemartini, Gazz. chim. ital. **26**, II, 259.

[3]) K. Auwers, Ann. d. Chem. **292**, 148.

scheiden: im Gegensatz zur Butylmalonsäure[1]) (Schmp. 101.5°) zeigte sie sich bei höherer Temperatur beständig, zum Unterschied von $\beta$-$\beta$-Dimethylglutarsäure[2]) (Schmp. 100—101°) wurde sie durch Acetylchlorid nicht anhydrisirt.

Endlich bestätigte auch der Vergleich der Salze die Identität mit Pimelinsäure.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef.[3]) » I. 52.09, II. 52.32, » I. 7.60, II. 7.66.

Titration: 0.1488 g Säure neutralisirten 18.6 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge (berechnet 18.6 ccm).

Die concentrirte Ammonsalzlösung gab mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, mit Chlorcalcium in der Kälte keinen, in der Wärme eine flockige Ausscheidung des charakteristischen, in heissem Wasser schwer löslichen Calciumsalzes, ferner mit Kupfer-, Blei- und Zink-Acetat krystallinische Niederschläge.

Silbersalz. Die Lösung des neutralen Natriumsalzes lieferte mit Silbernitrat eine krystallinische, auch in heissem Wasser schwer lösliche Fällung.

$C_7H_{10}O_4Ag_2$. Ber. Ag 57.75. Gef. Ag 57.47.

Reduction von Piperylendicarbonsäure mit Jodwasserstoff.

Je 2 g Piperylendicarbonsäure wurden mit 30 g destillirter Jodwasserstoffsäure (1.7) 8 Stunden lang im Rohr auf 170—180° erhitzt; der Röhreninhalt wurde mit Wasser herausgespült und die Hauptmenge des ausgeschiedenen Jods durch Ausäthern der verdünnten wässrigen Lösung beseitigt. Dann habe ich die jodwasserstoffsaure Lösung unter häufigem Zusatz von Wasser mehrere Tage lang auf dem Wasserbade abgedampft; der hinterbleibende bräunliche Syrup erstarrte sehr langsam krystallinisch beim Aufbewahren im Vacuumexsiccator; durch Abpressen auf Thon, wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle und endlich am besten durch mehrmalige Krystallisation aus siedender Benzollösung liess sich die neue Säure in prächtig krystallisirtem, vollkommen reinem Zustande gewinnen. Sie erwies sich als beständig gegen Kaliumpermanganat in Sodalösung.

Die Säure ist in Wasser spielend leicht, in Alkohol, Aceton, Chloroform sehr leicht, in Benzol bei Siedetemperatur ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich, in Ligroïn fast unlöslich. Sie krystallisirt aus heissem Benzol in Büscheln schön ausgebildeter, glänzender und durchsichtiger Spiesse und flacher Nadeln; mit Ligroïn langsam

[1]) C. Hell und G. Lumpp, diese Berichte **17**, 2217.

[2]) K. Auwers, diese Berichte **28**, 1130.

[3]) Für Analyse I diente Pimelinsäure aus Tropin, für Analyse II aus Ecgonin.

aus kalter Benzollösung ausgefällt, bildet die Säure unregelmässige, glasglänzende Täfelchen mit treppenförmigen Aggregaten. Sie schmilzt scharf bei 82.5° und erstarrt nur langsam weit unter dem Schmelzpunkt. Im Reagirrohr lässt sich die Substanz unzersetzt verflüchtigen; durch Acetylchlorid erleidet sie keine Veränderung.

$C_7H_{10}O_4$[1]). Ber. C 53.16, H 6.33.

Gef. » 52.85, 53.22, 53.20, 53.14, 53.28, » 6.53, 6.33, 6.42, 6.40, 6.44.

Das durch die Einwirkung von Jodwasserstoff gebildete Reductionsproduct ist also isomer mit den oben beschriebenen Dihydropiperylendicarbonsäuren (Heptendisäuren), unterscheidet sich aber von letzteren dadurch, dass es gesättigt ist, sowie durch das Ergebniss der Titration.

Die Titration lässt erkennen, dass die Säure $C_7H_{10}O_4$ eine Lactonsäure ist, mithin wahrscheinlich das Lacton der $\gamma$-Oxypimelinsäure; bei der Titration mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge in der Kälte unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator wurde die für die Sättigung eines Carboxyls berechnete Alkalimenge zur Neutralisation verbraucht; hingegen annähernd die für zwei Carboxyle erforderliche Alkalimenge, wenn die Lösung mit einem Ueberschuss von $^1/_{10}$-Normalnatronlauge einige Zeit im Wasserbade erwärmt und dann bei Eiskälte mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure zurücktitrirt wurde. In der Kälte entsteht mithin das Natriumsalz der Lactonsäure, in der Wärme dasjenige der zweibasischen Oxypimelinsäure.

Titration: 0.4892, 0.1025, 0.0927 g Säure erforderten zur Neutralisation in der Kälte 31.2, 6.6, 5.9 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge (berechnet für $C_6H_9O_2 . COOH$ 31.0, 6.5, 5.9 ccm).

0.4892, 0.0927 g Säure erforderten zur Neutralisation in der Hitze 60.8, 11.4 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge (berechnet für $C_5H_{10}O . (COOH)_2$ 61.9, 11.7 ccm).

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Lactonsäure verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. V. Rothmund, welcher mir folgendes Resultat der Messung[2]) mittheilte:

Lactonsäure, $C_6H_9O_2 . COOH$.

$\mu\infty = 376$

| $v$ | $\mu$ | 100 m | 100 k |
|---|---|---|---|
| 32 | 11.03 | 2.93 | 0.00276 |
| 64 | 15.48 | 4.12 | 0.00276 |
| 128 | 21.62 | 5.75 | 0.00274 |
| 256 | 30.00 | 7.98 | 0.00270 |
| 512 | 41.68 | 11.08 | 0.00270 |
| 1024 | 57.37 | 15.26 | 0.00268 |

$K = 0.00272$.

[1]) Für die Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellung.

[2]) $\mu$ bedeutet hier die molekulare Leitfähigkeit bei 25° in reciproken Ohm nach der von F. Kohlrausch (Wiedemann's Ann. **64**, 455, 1898) gegebenen Definition.

Die Constante K hat also einen niedrigeren Werth, als bei Pimelinsäure (K = 0.00348), Piperylendicarbonsäure (K = 0.0116) und als die Constante der isomeren 1.2-Cyclopentandicarbonsäuren[1]) (Cis-Säure K = 0.0158, Trans-Säure K = 0.0120).

Salze. Während das Silbersalz der Lactonsäure in Wasser sehr leicht löslich ist, bildet dasjenige der Oxydicarbonsäure einen flockigen, lichtbeständigen Niederschlag, welcher sich indessen auch in kaltem Wasser beträchtlich, in heissem ziemlich leicht auflöst.

$C_7H_{10}O_5Ag_2$. Ber. Ag 55.38. Gef. Ag 55.58, 55.47.

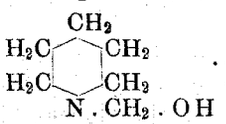
Das Dinatriumsalz der Oxypimelinsäure giebt in einprocentiger Lösung mit Kupferacetat, Zinkacetat und Cadmiumsulfat in der Kälte keinen Niederschlag, in der Hitze flockige, krystallinische Fällungen.

## 255. W. Wernick und R. Wolffenstein: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf *N*-alkylirte Piperidinbasen.

[Vorgetragen in der Sitzung am 14. Februar 1898 von R. Wolffenstein.]

Vor einigen Jahren veröffentlichte Merling[2]) eine Untersuchung über die Oxydation von *N*-alkylirten Piperidinbasen mit Wasserstoffsuperoxyd.

Hierbei erhielt er durch Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf *N*-Methylpiperidin eine Verbindung $C_6H_{13}NO$, die er Oxymethylpiperidin nannte, und der er folgende Constitution zuschrieb:



Merling entschied sich gerade für diese Formel, da er den Eintritt des Sauerstoffatoms in eine $CH_2$-Gruppe des Piperidinkerns aus verschiedenen Gründen für ausgeschlossen hielt, unter anderem auch darum, weil die so erhaltenen Oxybasen durch Reductionsmittel wieder in das Ausgangsmaterial übergingen, und sich beim Erhitzen mit Salzsäure keine Wasserabspaltung beobachten liess.

Nach dieser Anschauung wäre die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf *N*-Methylpiperidin in ganz anderer Weise vor sich gegangen als auf das Piperidin und seine verschiedenen Homologen. Wie der Eine[3]) von uns nämlich fand, wirkt Wasserstoffsuperoxyd

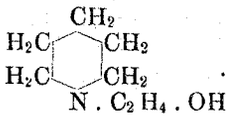
[1]) W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **1894**, 577.

[2]) Diese Berichte **25**, 3123.

[3]) Diese Berichte **25**, 2777; **26**, 2991; **28**, 1459; **29**, 1959; **30**, 2189.

bei den secundären Piperidinbasen allgemein auf die Bindung des Stickstoffatoms ein und führt eine Functionsänderung desselben herbei. Es war daher auffallend, dass die *N*-alkylirten Piperidinbasen sich ganz abweichend davon verhalten sollten, zumal die von Merling angenommene Oxydation einer Methyl-Gruppe in die $CH_2.OH$-Gruppe eine ziemlich energische Reaction ist, die man von der Einwirkung dreiprocentigen Wasserstoffsuperoxyds in der Kälte kaum erwarten durfte. Ein Vorversuch zeigte auch, dass sogar schon einprocentiges Wasserstoffsuperoxyd aus *N*-Methylpiperidin leicht das sogenannte Oxymethylpiperidin lieferte.

Es war nun ferner anzunehmen, dass die von Merling mit dem *N*-Methylpiperidin vorgenommene Reaction sich auch auf das *N*-Aethylpiperidin übertragen liess, ja, dass sich dieselbe bei der hier befindlichen längeren Seitenkette noch leichter vollziehen würde. Der resultirende Körper besässe alsdann analog der Merling'schen Anschauung folgende Constitution:




Nun ist aber eine solche Verbindung schon bekannt und gut beschrieben. Ladenburg[1]) nämlich hat dieses Piperäthylalkamin bereits aus Piperidin mit Glykolchlorhydrin dargestellt; die Constitution dieser Base folgt unmittelbar aus ihrer Bildungsweise.

Bei unseren Versuchen, aus dem *N*-Aethylpiperidin und Wasserstoffsuperoxyd zu dem Piperäthylalkamin, $C_7H_{15}NO$, zu gelangen, entstand zwar ein Körper dieser Zusammensetzung, der sich aber in seinem gesammten chemischen wie physikalischen Verhalten von ersterem so unterschied, dass er einer ganz anderen Klasse von Basen anzugehören schien.

Dieses war ein weiterer Punkt, der die von Merling für seine Oxybasen aufgestellte Constitutionsformel sehr unwahrscheinlich machte.

Wir untersuchten nun in erster Linie die Einwirkung von Salzsäure auf diese Oxyalkylpiperidine, da Merling auffallender Weise keine Wasserabspaltung damit erzielen konnte.

Das zur Darstellung des Oxymethylpiperidins nöthige *N*-Methylpiperidin wurde aus Piperidin und Methyljodid[2]) erhalten, welche Methode bei vergleichenden Versuchen die beste Ausbeute ergab. Die Oxydation des *N*-Methylpiperidins zu Oxymethylpiperidin wurde genau nach den Angaben von Merling vorgenommen.

---

[3]) Diese Berichte **14**, 1877.

[1]) Cahours, Annales de chim. et phys. [3] **38**, 74.

Von dieser oxydirten Base wurden drei Röhren von je 3 g mit 16 ccm bei 0° gesättigter concentrirter Salzsäure fünf Stunden lang auf 200° erhitzt. Die Röhren, deren Inhalt schwach gelb gefärbt war, enthielten nur geringen Druck. Das entweichende Gas, über Kalilauge aufgefangen, erwies sich als Chlormethyl. Der Röhreninhalt wurde alsdann zum Verjagen der überschüssigen Salzsäure zur Trockne eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Barythydrat die gebildete flüchtige Base überdestillirt, die getrocknet bei 106—107° sott.

$C_6H_{13}N$. Ber. C 72.72, H 13.13.
Gef. » 72.54, » 12.90.

Ausser der procentischen Zusammensetzung erwies sich die Base auch in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem *N*-Methylpiperidin. Neben demselben hatten sich nur noch geringe Mengen von Verharzungsproducten gebildet.

Die Salzsäure hatte also hierbei eine sehr auffallende Rolle gespielt und nur Sauerstoff abspaltend gewirkt. Dieser eigenthümliche Reactionsverlauf veranlasste uns, die obige Reaction auch auf das *N*-Aethylpiperidin zu übertragen.

Das *N*-Aethylpiperidin wurde im Bombenrohr ebenfalls nach den Angaben von Cahours dargestellt und das unveränderte Piperidin durch Ueberführung in die Nitrosoverbindung entfernt. Zur Oxydation versetzte man das *N*-Aethylpiperidin (30 g) mit der zur Einführung eines Sauerstoffatomes nöthigen Menge dreiprocentigen Wasserstoffsuperoxyds (450 g) und liess es so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht war. Nach circa einer Woche war die Reaction beendet. Das Reactionsproduct wurde mit Barythydrat versetzt, sodann eine kleine Menge unveränderter Base abdestillirt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat im Vacuum eingedampft. Der Körper stellt dann äusserst hygroskopische Krystalle vor, die ebenso wie das Methoxylpiperidin weder Fehling'sche Lösung noch Silberlösungen reduciren. Diese *N*-alkylirten Oxypiperidinbasen unterscheiden sich also hierdurch in scharfer Weise von denjenigen Verbindungen, welche die secundären Piperidinbasen bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd ergeben. Wegen ihrer hygroskopischen Beschaffenheit eignete sich die freie Base indessen nicht zur Analyse; es wurden deshalb folgende gut krystallisirte Salze analysirt:

Pikrat: Gelbe Nadeln, in Wasser nicht ganz unlöslich. Schmp. 142—144°.

$(C_7H_{15}NO)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$. Ber. C 43.57, H 5.03, N 15.64.
Gef. » 43.50, » 5.04, » 15.75.

Bromhydrat: Weisse Nadeln, die aus einem Gemisch von Aceton mit Aether umkrystallisirt wurden. Zur Analyse wurde die

Substanz bei 55° getrocknet, da sich bei höherer Temperatur Brom abscheidet.

$C_7H_{15}NO.HBr$. Ber. Br 38.09, C 40.00, H 7.62.
Gef. » 38.19, » 39.84, 40.1, » 7.91, 7.8.

Jodhydrat: Mit Jodwasserstoffsäure bildet die Base zwei Salze, ein basisches und ein neutrales. Das basische Salz entsteht durch Zusammenbringen von berechneten Mengen der Base mit Jodwasserstoffsäure. Es krystallisirt in weissen luftbeständigen Nadeln, die bei 95° schmelzen. Das Trocknen dieses Salzes darf nicht höher als bei 90° stattfinden, da sonst Jodabscheidung eintritt.

$C_7H_{15}NO.{}^1/_2HJ$. Ber. C 43.52, H 8.03, J 32.9, N 7.25.
Gef. » 43.31, » 8.30, » 32.67, » 7.50.

Dieses Salz, $C_7H_{15}NO.{}^1/_2HJ$, liess sich durch Hinzufügen der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure und Verdampfen des Wassers im Luftpumpenexsiccator in das Salz $C_7H_{15}NO.HJ$ überführen, welches wohl im Exsiccator krystallisirt, an die Luft gebracht aber leicht zerfliesst.

$C_7H_{15}NO.HJ$. Ber. J 49.42. Gef. J 49.45.

Ebenso wie das neutrale jodwassersaure Salz aus dem basischen erhalten wurde, so bildet sich umgekehrt das basische aus dem neutralen durch Hinzufügen der berechneten Menge Oxybase.

$C_7H_{15}NO.{}^1/_2HJ$. Ber. J 32.9. Gef. J 32.69[1]).

Mit Platinchlorid gab die oxydirte Aethylbase weder in wässriger, noch in alkoholischer Lösung einen Niederschlag. Da *N*-Aethylpiperidin jedoch in alkoholischer Lösung eine unlösliche Platinfällung giebt, so liess sich dadurch leicht feststellen, dass die Oxybase frei von jeder Spur *N*-Aethylpiperidin war, was bei dem folgenden Versuch, der Einwirkung von Salzsäure auf die Oxybase, von Wichtigkeit erschien.

Vier Röhren mit je 3 g jodwasserstoffsaurem Salz und 16 ccm bei 0° gesättigter concentrirter Salzsäure wurden 5 Stunden lang auf 220° erhitzt. Das beim Oeffnen entweichende Gas erwies sich als Chloräthyl. Der Röhreninhalt wurde alsdann ebenso wie beim Oxymethylpiperidin weiter behandelt. Die gebildete Base wurde getrocknet und fractionirt destillirt. Sdp. 128°.

$C_7H_{15}N$. Ber. C 74.34, H 13.27, N 12.39.
Gef. » 74.10, » 13.55, » 12.6.

Das daraus dargestellte Platinsalz ergab folgenden Platingehalt.

$(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 30.3. Gef. Pt 30.6.

Es hatte sich also auch hier wieder neben geringen Verharzungsproducten nur das *N*-Aethylpiperidin zurückgebildet.

---

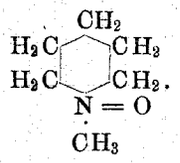
[1]) Auch das Oxymethylpiperidin bildet ein basisches und ein neutrales jodwasserstoffsaures Salz.

Die Einwirkung von Salzsäure auf die Oxybasen findet aber nicht nur im Schiessrohr, also unter hohem Druck statt, sondern auch schon beim Ueberleiten von Salzsäuregas über die Base.

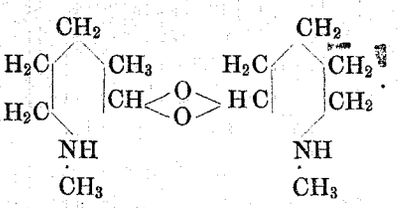
Zu diesem Versuche wurden die freien Oxybasen in ein Fractionirkölbchen gefüllt, durch ein Rohr Salzsäuregas eingeleitet und im Graphitbad erhitzt. Die Reaction trat stets explosionsartig ein, weshalb bei diesen Versuchen nur geringe Mengen angewandt werden konnten (ca. 1.5 g). Der Explosionspunkt war aber nicht an eine ganz bestimmte Temperatur gebunden, sondern schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 180 und 230°. Auch hierbei entwickelte sich eine geringe Menge Chlormethyl resp. Chloräthyl. Der Kolbeninhalt wurde alsdann mit Wasser herausgespült, von etwas verkohlter Substanz abfiltrirt, eingedampft und mit Platinchlorid in alkoholischer Lösung gefällt. Analyse des Platinsalzes Schmp. 194°:

$(C_6H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 23.65, H 4.59, Pt 32.18.
Gef. » 23.89, » 4.65, » 32.14.

Diese Versuche mit Salzsäure ergaben also wiederum nur Sauerstoffabspaltung. Es war daher der Sauerstoff offenbar sehr locker im Molekül gebunden, was in folgender Constitutionsformel klar zum Ausdruck kommt:



Aber auch die Möglichkeit war nicht ganz von der Hand zu weisen, dass analog der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidin die hier vorliegende oxydirte Base folgendermaassen constituirt wäre:

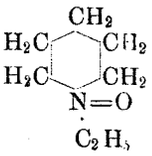


Diese Formel veranschaulicht vor allem, wie durch den Zusammentritt zweier Moleküle die ursprünglich aldehydischen Eigenschaften verloren gegangen sein können.

Die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche sprachen sich aber weiterhin unzweifelhaft für die erste Formel aus.

Danach ist die für diese Basen eingeführte Nomenclatur zweckmässig zu ändern. Statt des Namens Oxymethylpiperidin schreiben

wir gemäss dieser Constitutionsformel Methylpiperidinoxyd, und die neu gefundene Base:



wird in analoger Weise Aethylpiperidinoxyd genannt.

Beide Formeln unterscheiden sich nun besonders 1. durch ihre Molekulargrösse und 2. durch die Function, welche das Stickstoffatom ausübt, denn nach der ersten Formel ist es tertiär gebunden, nach der zweiten aber secundär.

Bestimmung des Molekulargewichts: 0.9378 g der oxydirten Aethylbase ergaben, in 18.3 g Wasser gelöst, eine Temperaturerniedrigung von 0.88°.

$C_7H_{15}NO$. Ber. 129. Gef. 117.

Um zwischen der secundären und tertiären Form des Stickstoffs entscheiden zu können, liess man zuerst Benzoylchlorid (0.6 g) auf die Base (0.5 g) nach der Methode von Schotten-Baumann einwirken. Da sich der Lösung durch Aether nichts entziehen liess, wurde dieselbe durch Kohlensäure neutralisirt, dann eingeengt und mit Chloroform extrahirt, wodurch indessen nur die unveränderte Base (0.5 g) wieder zurückerhalten wurde. Zur Analyse wurde dieselbe in das jodwasserstoffsaure Salz (0.65 g) übergeführt.

$C_7H_{15}NO \cdot {}^1{}_2HJ$. Ber. J 32.9. Gef. J 32.81.

Auch Benzolsulfochlorid wirkte trotz wiederholter Versuche auf die Base nicht ein. 0.7 g Base wurden mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid (0.97 g) behandelt. Aether extrahirte nur eine kleine Menge unveränderten Benzolsulfochlorids. Die wässrige alkalische Lösung wurde alsdann mit Kohlensäure behandelt und nach dem Eindampfen mit Chloroform extrahirt. In das Chloroform ging indessen nur unveränderte Base (0.7 g), die, wie oben, zur Analyse in das jodwasserstoffsaure Salz übergeführt wurde.

$C_7H_{15}NO \cdot {}^1/_2HJ$. Ber. J 32.9. Gef. J 32.63.

Ferner liess sich durch Einwirkung von salpetriger Säure die tertiäre Natur der Base beweisen; es zeigte sich bei dieser Reaction zugleich auch wieder die leichte Abspaltbarkeit des Sauerstoffatoms.

Zu diesem Versuche wurde die Base mit Natriumnitrit und verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung dann alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und daraus die Base mit Salzsäure aufgenommen. Aus 0.9947 g angewandter Oxybase wurden 0.92 g salzsaures Salz erhalten. In diesem Salz war aber als Base nicht mehr das Aethylpiperidinoxyd vorhanden, sondern

das *N*-Aethylpiperidin, welches sich also quantitativ aus der Base zurückgebildet hatte.

Analyse des Pikrinsalzes, Schmp. 165°:

$(C_7H_{15}N)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$. Ber. C 45.61, H 5.26.
Gef. » 45.91, » 5.43.

Die Reduction der Oxybase liess sich durch schweflige Säure noch leichter bewirken, und zwar konnte hier der Fortgang der Reaction direct dadurch sichtbar gemacht werden, dass in die Lösung Chlorbaryum gebracht wurde. In dem Maasse, wie sich der Sauerstoff von der Oxybase abspaltete, oxydirte er die entsprechende Menge schwefliger Säure zu Schwefelsäure, die sich natürlich sofort mit dem Chlorbaryum umsetzte.

Analyse des Pikrinsalzes:

$(C_7H_{15}N)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$. Ber. C 45.61, H 5.26.
Gef. » 45.37, » 5.45.

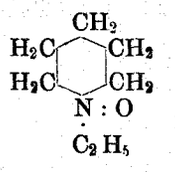
Schliesslich liessen sich die Oxybasen durch Zink und Salzsäure leicht ihren Sauerstoff entziehen.

Analyse des Pikrinsalzes:

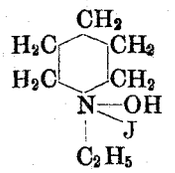
$(C_7H_{15}N)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$. Ber. N 16.37. Gef. N 16.52,

Ebenso wie die oxydirte Aethylbase verhielt sich auch das Methylpiperidinoxyd, aus dem durch die oben angeführten Reductionsmittel fast quantitativ das *N*-Methylpiperidin zurückgewonnen wurde.

Nach dem ganzen bisherigen Verhalten ist also der Sauerstoff in den durch Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Basen in einer peroxydartigen Form enthalten, und in Uebereinstimmung damit setzten die freien Oxybasen aus Jodkaliumlösungen Jod in Freiheit. Die Salze der Basen aber sind nicht mehr im Stande, auch nur die geringste Menge Jodkaliumstärkelösung zu bläuen. Dieses Verhalten steht auch in völligem Einklange mit den entwickelten Formeln. In den Salzen muss nämlich der doppelt gebundene Sauerstoff in die einfache Bindung übergehen, wie aus den folgenden Formeln leicht ersichtlich ist:



Aethylpiperidinoxyd.



Jodwasserstoffsaures Aethylpiperidinoxyd.

Bei diesen Constitutionsformeln lässt sich die grosse Aehnlichkeit der hier vorliegenden Basen mit dem Hydroxylamin nicht verkennen. Es sind auch gerade wieder in neuerer Zeit[1]) mehrere Reactionen be-

[1]) Diese Berichte 29, 2080, 2444, Ref. 270.

kannt geworden, in denen das Hydroxylamin eine oxydirende Rolle spielt, wo also auch das Stickstoffatom fünfwerthig und eine doppelte Bindung des Sauerstoffatoms anzunehmen ist.

Die leichte Abspaltbarkeit des Sauerstoffs dieser Oxybasen zeigte sich auch schon beim blossen Erhitzen derselben.

In einem Fractionirkölbchen wurde Methylpiperidinoxyd mit eingesenktem Thermometer erwärmt. Die Reaction verlief hierbei explosionsartig.

Zur Charakterisirung des gebildeten Methylpiperidins wurde der Kolbeninhalt mit Wasser aufgenommen, von Verharzungsproducten abfiltrirt und das Filtrat mit Kalilauge destillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft und in das Platinsalz verwandelt.

Analyse des Platinsalzes:

$(C_6H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 23.64, H 4.59.
Gef. » 23.88, » 4.80.

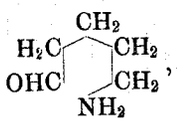
Auch das Aethylpiperidinoxyd erleidet beim Erhitzen dieselbe Zersetzung, doch tritt diese in den Hintergrund gegen eine andere, gleichzeitig verlaufende Reaction.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie beim Methylpiperidinoxyd. Bei 142° fand eine äusserst lebhafte Einwirkung statt, und es entwich in Strömen ein Gas, das sich als Aethylen erwies. Gleichzeitig destillirte unter allmählichem Ansteigen des Thermometers ein Oel über, das fractionirt aufgefangen wurde. Die Destillate von 100—130° enthielten das *N*-Aethylpiperidin.

Analyse des Platinsalzes:

$(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 26.4, H 4.8.
Gef. » 26.6, » 5.1.

Bei 173—176° jedoch destillirte eine Substanz über, die nach Analyse und Reactionen als der δ-Aminovaleraldehyd,



erkannt wurde, der bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidin selber ensteht[1]). Diese Reaction verläuft also nach folgender Formelgleichung:

$$C_7H_{15}NO = C_5H_{11}NO + C_2H_4.$$

Analyse: $C_5H_{11}NO$. Ber. C 59.46, H 10.89, N 13.86.
Gef. » 59.51, » 11.20, » 13.50.

[1]) Diese Berichte **25**, 2777.

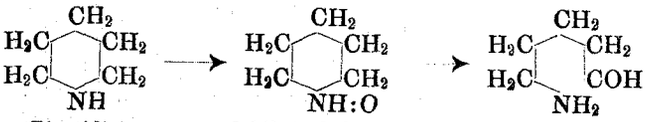
Während das tertiäre Aethylpiperidinoxyd mit Benzoylchlorid nicht reagirt hatte, ergab dieser primäre Aminoaldehyd die Benzoylverbindung; weisse Nadeln, die, aus Ligroïn umkrystallisirt, bei 65° schmelzen.

Das salzsaure Salz zeigt den Schmp. 141°.

Analyse: $C_5H_{11}NO.HCl$. Ber. C 43.63, H 8.72, Cl 25.81.
Gef. » 43.49, » 9.01, » 25.7.

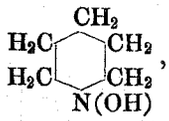
Der Aminoaldehyd bewies auch im Gegensatz zum Aethylpiperidinoxyd ein ausgesprochenes Reductionsvermögen gegen Kupfersalze.

So verbreiten die hier beschriebenen Reactionen nicht nur Aufklärung über die Constitution der fraglichen Oxybasen, sondern zeigen auch den einfachen Zusammenhang mit denjenigen Substanzen, die durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf secundäre Piperidinbasen entstehen. Das labile Wasserstoffatom im secundären Piperidin wird in unseren Fällen durch die stabilen Alkylgruppen ersetzt, wodurch eine Verbindungsform festgehalten wird, die beim Piperidin selber nicht existenzfähig zu sein scheint, sondern leicht in die Aminoaldehyde übergeht:




Piperidin. labil (unbekannt). Aminovaleraldehyd.

Möglicherweise kann sich auch bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidin aus der obigen labilen Form eine Verbindung folgender Constitution bilden:




oder der Aminoaldehyd kann in dieser hydroxylaminartigen Form tautomer reagiren.

Versuche darüber sind noch im Gange.

Organ. Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

## 256. I. Traube: Ueber die Verdampfungswärmen einiger Elemente und ihr Molekulargewicht im flüssigen Zustande.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Verdampfungswärme kann — ausser nach der bekannten Formel von van 't Hoff — nach den folgenden beiden Formeln berechnet werden:

1. Gleichung von Clausius: $\varrho = T\frac{dp}{dT}(v_1 - v_2)$.

Es ist $\varrho$ die Verdampfungswärme, T der absolute Siedepunkt, $\frac{dp}{dT}$ die Zunahme des Dampfdruckes bei Erhöhung der Siedetemperatur, $v_1$ und $v_2$ sind die specifischen Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit beim Siedepunkte. Wird der relativ kleine Werth $v_2$ vernachlässigt, und für $v_1 = \frac{V_1}{M} = \frac{RT}{pM}$ gesetzt, wenn $V_1$ das Molekularvolumen, M das Molekulargewicht im Gaszustande ist, so geht obige Formel[1]) über in $\varrho = 1.98\frac{T^2}{pM}\frac{dp}{dT}$.

2. Gleichung von Trouton[2]): $\frac{m\varrho}{T} = 20.63$.

$\varrho$ ist die Verdampfungswärme bei der normalen Siedetemperatur T; m ist das Molekulargewicht im flüssigen Zustande.

Diese Gleichung erhält man aus derjenigen von Clausius durch einfache Integration, indem man für p den Werth für den normalen Druck einsetzt. Bedingung hierbei ist aber die Constanz des Molekulargewichtes beim Uebergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande. Aendert sich das Molekulargewicht, so ist, wie dies früher zuerst von Linebarger und sodann mir[3]) gezeigt wurde, $\frac{m\varrho}{T} >$ oder $< 20.63$, je nach dem Grade des Zerfalles, welchen die associirten Molekeln der Flüssigkeit bei dem Uebergang in den Gaszustand erleiden.

Die Gleichungen von Clausius und Trouton führen hiernach zu übereinstimmenden und annähernd richtigen Werthen der Verdampfungswärme, sofern die Molekulargewichte im gasförmigen und Flüssigkeitszustande dieselben sind. Anderenfalls führt die Gleichung von Trouton zu stark abweichenden und unrichtigen Werthen, während die Gleichung von Clausius auch dann eine gute Uebereinstimmung ergiebt.

[1]) Vgl. Nernst, Theor. Chemie, p. 50, 1893.
[2]) I. Traube, diese Berichte 30, 269, 1897.
[3]) Vergl. loc. cit.

Ein Blick in die Tabellen der Arbeit von Beckmann, Fuchs und Gernhardt[1]) genügt, um an einer grossen Anzahl associirter und nicht associirter Verbindungen die Richtigkeit dieser Behauptungen zu zeigen.

Es sind nun auch für einige Elemente eine Anzahl Werthe bekannt, welche die Anwendung obiger Gleichungen gestatten.

Directe Bestimmungen[2]) der Verdampfungswärmen sind vorhanden für Brom u. A. von Berthelot und Ogier, für Quecksilber und Schwefel von Person, indem wir von einem scheinbar ungenauen Werth für Jod von Favre und Silbermann absehen.

Ferner haben Ramsay und Young[3]) für Brom und Jod, sowie Barus[4]) für Schwefel, Zink, Cadmium und Quecksilber die Aenderung der Siedetemperatur mit dem Drucke bestimmt und Angaben über die normalen Siedepunkte dieser Elemente gemacht.

Für Wismuth reichen zwar die experimentell von Barus bestimmten Werthe von p und T zur Berechnung von $\frac{dp}{dT}$ nicht aus, doch war hier die Berechnung möglich nach der für die meisten Elemente annähernd gültigen Gleichung[5]): $\frac{dp}{dT} = \frac{840}{T}$.

Die Werthe $\frac{dp}{dT}$ in der folgenden Tabelle bezeichnen die Druckänderung für $1^0$ Temperaturerhöhung in der Nähe des normalen Druckes. T ist der absolute Siedepunkt; vgl. die Abhandlungen von Barus sowie Ramsay und Young.

| | $\frac{dp}{dT}$ | T | |
|---|---|---|---|
| Brom | 2.60 | 58.7 + 273 | Ramsay u. Young. |
| Jod | 1.62 | 184.35 + 273 | Ramsay u. Young. |
| Schwefel | 1.61 | 446.5 + 273 | Regnault, Callendar u. Griffits. |
| Zink | 0.67 | 936.0 + 273 | Troost, Violle. |
| Cadmium | 0.83 | 765.0 + 273 | Carnelley u. Williams. |
| Quecksilber | 1.33 | 357.2 + 273 | Regnault. |
| Wismuth | 0.44 | 1650.0 + 273 | Mensching u. V. Meyer[6]). |

Diese Werthe ermöglichen die Anwendung der Formel von Clausius zur Berechnung der Verdampfungswärmen jener Elemente.

---

[1]) Beckmann, Fuchs u. Gernhardt, Zeitschr. physik. Chem. **18**, 473, [1895].

[2]) Vgl. Landolt-Börnstein's Tabellen 347, 1894.

[3]) Ramsay u. Young, Journ. Chem. Soc. **49**, 457 u. 461, 1886.

[4]) Barus, Phil. Mag. [5] **29**, 141, 1890 und: Die physikal. Behandl. u. Messung hoher Temperaturen. Barth, Leipzig 1892. p. 42 u. 68.

[5]) Barus, Physik. Behandl. u. Mess. hoh. Temper. p. 42.

[6]) Mensching u. V. Meyer, diese Berichte **22**, 726, 1889.

Wir nehmen hierbei an, dass die gasförmigen Molekeln von Zink, Cadmium, Quecksilber und Wismuth einatomig, von Brom und Jod zweiatomig sind. Auf den Schwefel kommen wir weiter unten zurück.

In der folgenden Tabelle sind die nach Clausius' Gleichung berechneten Werthe der Verdampfungswärme zusammengestellt mit einigen direct beobachteten Werthen, sowie mit den nach Trouton's Formel unter der Annahme berechneten Werthen, dass die Molekel jener Elemente im flüssigen Zustande dasselbe Molekulargewicht habe wie im Gaszustande. Unter m befinden sich jene Molekulargewichte. In der letzten Spalte finden sich die Werthe $\frac{m\varrho}{T}$ der Trouton'schen Gleichung, indem für $\varrho$ die Werthe nach Clausius sowie die direct beobachteten Werthe eingesetzt wurden.

| | $\varrho$ nach Clausius in cal. | $\varrho$ nach Trouton in cal. | $\varrho$ direct gemessen in cal. | m | $\frac{m\varrho}{T}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Brom | 46.7 | 43.3 | 43.69 (für t = 61.55°) | 2× 79.8 | 22.5, 21.0 |
| Jod | 34.9 | 37.3 | — | 2×126.5 | 19.4 |
| Zink | 390.1 | 383.1 | — | 1× 65.1 | 21.0 |
| Cadmium | 209.6 | 191.9 | — | 1×111.6 | 22.5 |
| Quecksilber | 69.0 | 65.1 | 62.0 (für t = 350°) | 1×199.7 | 21.9, 19.6 |
| Wismuth | 201.6 | 190.4 | — | 1×208.4 | 21.8 |
| Schwefel | 339.9 | — | 362.0 (für t = 316°) | 2× 32.0 | 30.2 |

Mit Ausnahme des Schwefels folgen sämmtliche Elemente, wie die letzte Columne lehrt, dem Trouton'schen Gesetze. Die Elemente Br, J, Zn, Cd, Hg und Bi haben daher im gasförmigen und flüssigen Zustande dasselbe Molekulargewicht. Die Metalle Zn, Cd, Hg und wahrscheinlich auch Bi[1]) sind einatomig; die Metalloïde Br und J zweiatomig.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Schwefels. Setzt man das Molekulargewicht des gasförmigen Schwefels = $S_2$, so wird die Verdampfungswärme nach Clausius = 339.9 cal., ein Werth, welcher dem experimentell gefundenen $\varrho$ = 362.0 cal. für t = 396° sehr nahe kommt, ja mit demselben bei Reduction auf gleiche Siedetemperatur fast zusammenfallen dürfte.

Bekanntlich entspricht die Dampfdichte des Schwefels bei höheren Temperaturen der Formel $S_2$, während dieselbe bei niederen Tem-

[1]) Es ist nicht unmöglich, dass man gasförmiges Wismuth als zweiatomig anzusehen hätte, vergl. u. A. Mensching und V. Meyer, diese Berichte **22**, 726. In diesem Falle würde wegen der Gültigkeit der Regel Trouton's auch die flüssige Molekel zweiatomig sein.

peraturen fast ständig zunimmt, ohne constant zu werden. Biltz[1]) nimmt dementsprechend an, dass dem gasförmigen Schwefel nur die Formel $S_2$ zukomme. Die grösseren Dichten in der Nähe des Siedepunktes führt Biltz darauf zurück, dass der Schwefel noch nicht in den vollkommenen Gaszustand übergegangen sei.

Mit dieser Ansicht, welche allerdings von Ramsay[2]) und Ostwald[3]) bekämpft wird, würden die Ergebnisse dieser Arbeit in bestem Einklang stehen. Für den flüssigen Schwefel nimmt man im Allgemeinen ein wesentlich grösseres Molekulargewicht an; es findet daher bei der Verdampfung eine Dissociation associirter Molekeln statt, welche die Ungültigkeit der Trouton'schen Formel erklären würde.

Es sei noch bemerkt, dass Ramsay und Aston[4]) nach der capillarimetrischen Methode für flüssiges Brom gleichfalls den Werth $Br_2$ (sowie für flüssigen Phosphor den Werth $P_4$) erhielten. Ebenso folgert Ramsay aus seinen mit Young gemeinsam ausgeführten Dampfdruckmessungen, sowie insbesondere aus den bekannten Untersuchungen von Kundt und Warburg über die specifische Wärme des Quecksilbers, dass auch flüssiges Quecksilber einatomig sein müsse. Kundt und Warburg haben nämlich gezeigt, dass die Energie, welche dem Quecksilber als Wärme zugeführt wird, auch dann für die Fortbewegung der Molekeln vollständig verbraucht wurde, wenn der Dampf des Quecksilbers mit flüssigem Quecksilber in Berührung war.

Die Elemente im homogenen flüssigen Zustande haben somit in den meisten Fällen dasselbe Molekulargewicht wie im Gaszustande. Dass dies Molekulargewicht auch im Zustande der Lösung erhalten bleibt, folgt bereits aus den Arbeiten von Ramsay[4]), Heycock und Neville[5]), und G. Meyer[6]).

Organ.-Chem. Labor. d. Techn. Hochsch. Berlin.

---

[1]) Biltz, Zeitschr. für physikal. Chem. 2, 941.
[2]) Ramsay, Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 67.
[3]) Ostwald, Allgem. Chem. 1, 188.
[4]) Ramsay, Journ. Chem. Soc. 55, 521.
[5]) Heycock und Neville, vergl. u. A. Journ. Chem. Soc. 55, 666.
[6]) G. Meyer, Zeitschr. für physikal. Chem. 7, 483.

## 257. I. Traube: Einige Eigenschaften aromatischer *o*-Oxyverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

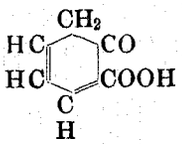
Im Anschluss an meine Arbeit über die Tautomerie der Acetessigester [1]) habe ich mich mit den Eigenschaften aromatischer *o*-Oxyverbindungen beschäftigt. Wenn es mir auch keineswegs gelungen ist, die Frage nach der Constitution dieser Stoffe mit Sicherheit festzustellen, so werden doch die folgenden Mittheilungen einige Wahrscheinlichkeitsschlüsse nach dieser Richtung erlauben.

### Salicylsäure.

Auf Grund volumetrischer Berechnungen aus Angaben von Lauenstein [2]) habe ich bereits früher für 1, 1/2 und 1/4 normale wässrige Lösungen von benzoësaurem, sowie *m*- und *p*-oxybenzoësaurem und salicylsaurem Natrium die folgenden molekularen Lösungsvolumina für 25° festgestellt:

| | Natriumsalze der | | | |
|---|---|---|---|---|
| norm. | Benzoësäure | *p*-Oxybenzoësäure | *m*-Oxybenzoësäure | Salicylsäure |
| | $v_m$ | $v_m$ | $v_m$ | $v_m$ |
| 1/4 | 86.0 | 88.9 | 88.9 | 93.7 |
| 1/2 | 86.4 | 89.5 | 89.7 | 94.7 |
| 1 | 87.4 | 89.9 | 89.9 | 95.6. |

Das mittlere Volumen des Hydroxylsauerstoffs ist 2.3, des Carbonylsauerstoffs 5.5. Die Volumwerthe des Natriumsalicylats schienen mir daher sehr wohl die Möglichkeit zuzulassen, dass die Salicylsäure ganz oder theilweise eine Ketosäure sei, vielleicht von der Formel




Falls die Unterschiede in den Volumwerthen auf einen derartigen Unterschied in der Constitution zurückzuführen waren, so durfte man vermuthen, dass bei den hexahydrirten Oxybenzoësäuren sich keine volumetrischen Unterschiede ergeben würden.

Ich verdanke der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Einhorn zwei Präparate von *m*-Hexahydrooxybenzoësäure und Hexahydrosalicylsäure. Es wurden für einige wässrige Lösungen bei 15/4° die spec.

---

[1]) I. Traube, diese Berichte 29, 1715.

[2]) Lauenstein, Zeitschr. für physikal. Chem. 9, 420.

[3]) I. Traube, Ann. d. Chem. 290, 64.

Gewichte bestimmt, und daraus die molekularen Lösungsvolumina berechnet:

| *m*-Hexahydrooxybenzoësäure | | | Hexahydrosalicylsäure | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gr. pCt. | s | $v_m$ | pCt. | s | $v_m$ |
| 1.222 | 1.00137 | 117.9 | 1.010 | 1.00105 | 117.0 |
| *m*-Hexahydrooxybenzoësaures Natrium | | | Hexahydrosalicylsaures Natrium | | |
| pCt. | s | $v_m$ | pCt. | s | $v_m$ |
| 1.242 | 1.00416 | 99.2 | 1.055 | 1.00335 | 99.9 |

Wie man erkennt, sind Volumunterschiede nicht vorhanden.

Nach Berthelot[1]) sind die Neutralisationswärmen der Oxybenzoësäuren mit Natron die folgenden:

| *p*-Oxybenzoësäure | | *m*-Oxybenzoësäure | | Salicylsäure | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Mol. NaOH | 12.97 Cal. | 1. Mol. NaOH | 13.0 Cal. | 1. Mol. NaOH | 12.91 Cal. |
| 2. Mol. NaOH | 9.33 Cal. | 2. Mol. NaOH | 8.36 Cal. | 2. Mol. NaOH | 0.81 Cal. |
| | 22.30 Cal. | 3. Mol. NaOH | 0.70 Cal. | | 13.72 Cal. |
| | | | 22.06 Cal. | | |

Auch diese Eigenschaft würde mit der Ketoformel der Salicylsäure im Einklang stehen. Es sind ferner zu erwähnen: das abnorme elektrische Leitvermögen[2]) der Salicylsäure, die magnetische Rotation[3]) ihrer Derivate, das Verhalten der Salicylsäure in Bezug auf die Esterification[4]), namentlich auch ihr Verhalten in Bezug auf die Absorption elektrischer Schwingungen[5]), die Unterschiede der Säuren im Verhalten gegen Indicatoren, und endlich könnten auch gewisse chemische Reactionen für die hier vertretene Auffassung geltend gemacht werden.

Setzt man zu 5 ccm verschiedener Lösungsmittel (Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Pyridin, Aceton, Aethyläther, Benzol, Chloroform) 3 gleichgrosse Tropfen salicylsaures Aethyl, oder einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure oder salicylsaurem Natrium, sowie ferner 3 Tropfen verdünnten ätherischen Eisenchlorids, so beobachtet man, dass in Bezug auf die Intensität der Violetfärbung die Lösungsmittel sich in derselben Reihenfolge ordnen, wie bei den Acetessigestern. Die Färbung geht parallel dem Associationsgrade der Lösungsmittel. Starke Färbungen treten ein in Wasser, den Alkoholen und Pyridin, wesentlich schwächer ist die Färbung in Aceton, sehr gering in wasserhaltigem

[1]) Vgl. Beilstein, Handb. Organ. Chem.

[2]) Ostwald, Zeitschr. für physikal. Chem. **3**, 247, [1889].

[3]) W. H. Perkin, Zeitschr. für physikal. Chem. **21**, 629, 630 636 u. 640, [1896].

[4]) V. Meyer, diese Berichte **28**, 1256, [1895].

[5]) Drude, diese Berichte **30**, 858, [1897], und Zeitschr. für physikal. Chem. **23**, 308 u. 311, [1897]. Die Salicylsäurederivate zeigen zwar eine geringe Absorption, aber salicylsaurer Methyl- und Aethyl-Ester zeigen dieselbe Absorption wie methyl- und äthylsalicylsaurer Methyl- und Aethyl-Ester. Dieser Umstand spricht sehr gegen das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Salicylsäure.

Aether und unter obigen Umständen gar nicht vorhanden in Benzol und Chloroform. Bei den Formylphenylessigestern von W. Wislicenus[1]) ordneten sich die Lösungsmittel in derselben Reihenfolge, aber die Intensität der Färbung nahm hier gerade umgekehrt zu von Wasser und den Alkoholen zum Benzol und Chloroform.

Auf Grund der Analogie dieser Erscheinungen wäre man versucht, an einen Gleichgewichtszustand zweier Salicylsäuren zu glauben, deren relative Menge die Intensität der Färbungen beeinflusst, und sich mit dem Lösungsmittel, der Concentration der Lösung sowie der Temperatur in ähnlicher Weise ändert, wie dies für die Formylessigester, Acetessigester etc. mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Um diese Annahme zu prüfen, wurden u. A. mit alkoholischen Lösungen vom salicylsauren Aethyl pyknometrische Dichtebestimmungen ausgeführt. Die Dichte[2]) blieb jedoch constant. Die so charakteristischen, von mir bei den Formylphenylessigestern und Acetessigestern beobachteten, erheblichen Aenderungen der Dichte mit der Zeit traten hier nicht ein. Trotz dieser negativen Ergebnisse könnte man annehmen, dass hier die Geschwindigkeit der tautomeren Umwandlung durch verschiedene Lösungsmittel eine sehr viel grössere sei, als bei den Acetessigestern etc., aber vorläufig ist es mir doch sehr unwahrscheinlich, dass eine zweite Salicylsäure existenzfähig ist. Die Aenderung der Eisenchloridfärbung unter dem Einflusse der Lösungsmittel könnte man wohl am einfachsten so deuten, dass das gebildete, violetgefärbte, organische Eisensalz[3]) von verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedenem Maasse zersetzt werde; zu der Annahme eines Gleichgewichtszustandes zweier Salicylsäuren liegt also keine Veranlassung vor.

Bisher nahm ich mit Anderen an, dass die Eisenchloridreaction stets für die Enolverbindung charakteristisch sei. Es scheint mir aber, dass diese Annahme falsch ist, und dass in der aromatischen Reihe vornehmlich die Ketoverbindungen roth oder violetgefärbte Eisenverbindungen bilden. Zu Anschauungen, welche hiermit im Einklang stehen, sind vor Kurzem Morrell und Crofts[4]) gelangt; auch ist es diesen Forschern gelungen, einige jener organischen Eisensalze im krystallisirten Zustande zu gewinnen[5]).

---

[1]) W. Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 147, [1896].

[2]) Ebenso die Eisenchloridfärbung.

[3]) Morrell und Crofts, Journ. Chem. Soc. **73**, 345, [1898].

[4]) Vergl. l. c.

[5]) Es sei noch bemerkt, dass Erhöhung der Temperatur auf die Eisenchlorid-haltigen Lösungen der Salicylsäure entfärbend wirkt. Die Verhältnisse beim Abkühlen sind ähnlich, aber nicht so charakteristisch wie bei den Acetessigestern. In fester Kohlensäure krystallisirte das salicylsaure Aethyl. Das molekulare Lösungsvolumen einer 20,46-procentigen alkoholischen Lösung von Aethylsalicylat war = 144.8 bei 20°.

Brenzcatechin.

Wenn man 5 ccm verschiedener Lösungsmittel mit je 3 Tropfen alkoholischen Brenzcatechins, sowie 3 Tropfen ätherischen Eisenchlorids versetzt, so beobachtet man stark grüne Färbungen in Wasser und Methylalkohol, nur wenig heller in Aethylalkohol, wesentlich heller in Aceton, nur eben grünlich in wasserhaltigem Aether, farblos in Benzol und Chloroform. In dem alkalischen Pyridin ist die Färbung schwarzroth, ebenso nehmen selbst hellgrüne Lösungen von Brenzcatechin eine dunkelrothe Färbung an, sobald ein Tropfen Natronlösung hinzugefügt wird.

Versetzt man unter gleichen Umständen, wie oben Resorcin und Hydrochinonlösungen mit Eisenchlorid, so treten — in starken Verdünnungen — auch bei Zusatz von Natron keine entsprechenden Färbungen auf. In grösseren Concentrationen dagegen zeigen wässrige Resorcinlösungen die bekannte Violetfärbung.

Das ganze Verhalten des Brenzcatechins liess mich vermuthen, dass hier eine Tautomerie vorliegt zwischen zwei Isomeren, welche wir als k-Brenzcatechin und e-Brenzcatechin bezeichnen können. Das e-Brenzcatechin bildet eine grüne Eisenverbindung, deren Beständigkeit durch die Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird. Beim Versetzen mit Alkali geht das e-Brenzcatechin ganz oder theilweise über in k-Brenzcatechin, welches durch eine tiefrothe Eisenverbindung charakterisirt sein würde.

Für diese Ansicht kann wiederum geltend gemacht werden zunächst die Neutralisationswärme.

Nach Berthelot und Werner[1]) ist die Neutralisationswärme bei Ueberführung des Brenzcatechins in das primäre Natriumsalz = 6.26 Cal., in das secundäre = 6.26 + 1.41 Cal. Dahingegen ist die Neutralisationswärme von 1 Mol. Resorcin und Hydrochinon mit 2 Mol. Natron angenähert doppelt so gross, wie die Neutralisationswärme mit 1 Mol. Natron.

Volumbestimmungen an wässrigen Lösungen haben zu den folgenden Werthen geführt:

| Phenol | | | Brenzcatechin | | | Resorcin | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gew.-pCt. | $s_{15}$ | $v_m$ | pCt. | $s_{15}$ | $v_m$ | pCt. | $s_{15}$ | $v_m$ |
| 0.4658 | 0.99967 | 83.8 | 0.8718 | 1.00115 | 85.0 | 0.6324 | 1.00047 | 87.4 |
| 1.138 | 1.00037 | 84.2 | 1.863 | 1.00330 | 85.8 | 1.873 | 1.00302 | 87.6 |
| 2.198 | 1.00133 | 84.9 | 4.663 | 1.00960 | 85.7 | 3.216 | 1.00589 | 87.2 |

| Hydrochinon | | |
|---|---|---|
| pCt. | $s_{15}$ | $v_m$ |
| 0.5934 | 1.00042 | 86.8 |
| 1.814 | 1.00295 | 87.3 |
| 3.015 | 1.00541 | 87.4 |

[1]) Berthelot und Werner, Compt. rend. **100**, 586; vergl. H. Goldschmidt und Girard, diese Berichte **29**, 1238.

Mononatriumsalze

| Brenzcatechin | | | von Resorcin | | | Hydrochinon | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pCt. | $s_{18}$ | $v_m$ | pCt. | $s_{18}$ | $v_m$ | pCt. | $s_{18}$ | $v_m$ |
| 2.281 | 1.00950 | 69.8 | 2.378 | 1.01010 | 69.1 | 2.037 | 1.00886 | 66.5 |
| 2.552 | 1.01082 | 69.8 | 2.593 | 1.01110 | 69.4 | 2.558 | 1.01130 | 67.5 |

Das freie Brenzcatechin hat demnach ein um nahezu 2 Einheiten kleineres Volum als die beiden Isomeren; es entspricht dies vollkommen meinen früheren[1]) Mittheilungen, nach welchen das Volumen des alleinstehenden Hydroxylsauerstoffatoms im Mittel = 2.3 ist, dagegen bei Nachbarstellung weiterer Hydroxyle im Mittel = 0.4. Bei den Natriumsalzen dagegen sind die Werthe des molekularen Lösungsvolumens für das Brenzcatechinnatrium am grössten. Dieses wird verständlich, wenn man annimmt, dass e-Brenzcatechin sich bei Natronzusatz ganz oder theilweise in k-Brenzcatechin umsetzt.

H. Goldschmidt und Girard[2]) haben Gefrierpunktsbestimmungen ausgeführt mit Natronlösungen, welche mit wachsenden Mengen der drei Dioxybenzole versetzt wurden. Resorcin und Hydrochinon verhalten sich regelmässig, und zwar so, dass die Bildung primärer und secundärer Salze angenommen werden konnte; das Brenzcatechin dagegen verhielt sich stark abweichend; dasselbe bildet nur primäres Salz.

Die Verhältnisse beim Resorcin wie auch beim Phenol bedürfen noch der Aufklärung. Bei dem ersteren ist eine Tautomerie wahrscheinlich, beim letzteren nicht unmöglich. Die Violetfärbung mit Eisenchlorid zeigen bekanntlich nur wässrige Phenollösungen. Es sei darauf hingewiesen, dass auch nur wässrige Phenollösungen stärkere antiseptische[3]) Wirkungen ausüben. Denkt man an die drei Oxybenzoësäuren, und an gewisse andere, tautomere Antiseptica, so wäre man fast versucht, zu glauben, dass zuweilen Tautomerie und antiseptische Wirkung im Zusammenhang stehen.

Die hier behandelten Beispiele können als typisch gelten für das Verhalten der aromatischen *o*-Oxyverbindungen überhaupt. Dass für die Trioxyphenole, Dioxybenzoësäuren, Oxynaphtoësäuren und Naphtole ganz Aehnliches gilt, folgt zum Theil schon aus meinen

---

[1]) J. Traube, Ann. d. Chem. **290**, 57, [1885].

[2]) H. Goldschmidt u. Girard, diese Berichte **29**, 1238, [1896].

[3]) Paul u. König, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 447, [1896].

früheren[1]) Volumuntersuchungen. Auch haben W. H. Perkin[2]) sowie Auwers und Orton[3]) für gewisse, hierher gehörige Verbindungen gelegentlich schon ähnliche Vermuthungen ausgesprochen.

Organ. Labor. d. Techn. Hochsch. Berlin.

## 258. E. Winterstein: Ueber die aus Chagual-Gummi[4]) entstehenden Glucosen (inactive Galaktose und Xylose).

(Eingegangen am 13. Juni.)

Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen bestehen die bekannten Gummisorten aus Anhydriden von Glucosen (Galaktose, Xylose, Arabinose), denen in manchen Fällen andere, bis jetzt nicht genau charakterisirte Verbindungen beigemengt sind. Da die bis jetzt näher untersuchten Gummisorten von dicotylen Pflanzen abstammen, schien es von Interesse, das von einer monocotylen Pflanze gebildete Chagual-Gummi auf seine Bestandtheile zu untersuchen. Eine grössere Quantität dieses aus Stücken verschiedener Grösse und Farbe bestehenden Gummis verdanke ich der Freundlichkeit von Hrn. Prof. Hartwich in Zürich. Da die grösseren dunkelgefärbten Stücke von Pflanzenresten zum Theil durchsetzt waren, benützte ich nur die kleineren, hellen, anscheinend homogenen Stücke. Dieselben lösten sich zum Theil in viel kochendem Wasser auf; die wässrige Lösung wird durch viel Alkohol oder Fehling'sche Lösung gefällt, sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht; eine möglichst concentrirte Lösung dreht die Ebene des polarisirten Strahles nur schwach nach rechts. Das Gummi giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 21.25 pCt. Schleimsäure und bei der Destillation mit 12-procentiger Salzsäure 23.95 pCt. Furfurol, wonach das Gummi 28.47 pCt. Galaktose und 45.29 pCt. Pentose geben kann.

Durch eine Reihe von quantitativen Glucosebestimmungen nach Allihn konnte ermittelt werden, dass bei vierstündigem Kochen des

[1]) I. Traube, Ann. d. Chem. **290**, 50 u. 65, [1895].

[2]) W. H. Perkin, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 629, 630. 636 u. 640, [1896].

[3]) Auwers u. Orton, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 355, 368 u. 376, [1896]. Auwers u. Orton nehmen auf Grund kryoskopischer Untersuchungen an, dass die Orthooxyazokörper keine Phenole, sondern Hydrazone von Orthochinonen sind.

[4]) Eine eingehende botanische Untersuchung dieses, von einer Puya-Art entstammenden Gummis, einer chilenischen Droge, liegt von Prof. C. Hartwich vor. Zeitschrift d. Allg. östr. Apotheker-Vereins.

Gummis mit 5-procentiger Schwefelsäure die grösste Ausbeute an Glucosen erhalten wurde[1]).

Um die bei der Hydrolyse entstehenden Glucosen zu isoliren, wurden je 50 g Gummi mit 1 L 5-procentiger Schwefelsäure 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die Lösung mit Barythydrat annähernd neutralisirt; die vom Baryumsulfat getrennte und mit Thierkohle gekochte, schwach saure Flüssigkeit wurde bei gelinder Wärme zum Syrup eingedunstet; denselben kochte ich zuerst mit 90-procentigem und zweimal mit 70-procentigem Weingeist aus. Der dabei hinterbleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und die Lösung in viel absoluten Alkohol gegossen; nach dem Auswaschen des entstandenen Niederschlags mit Alkohol und Aether und Trocknen wurden 16 g eines schneeweissen, bis jetzt noch nicht näher untersuchten Productes erhalten. Die vereinigten alkoholischen Extracte lieferten nach dem Verdunsten im Exsiccator einen hellgelben Syrup. Dieses Glucosengemisch wurde nun einer systematischen Extraction mit 98, 90, 80 und 70-procentigem Alkohol unterworfen. Die ersten, mit hochprocentigem Alkohol erhaltenen Extracte lieferten, als ich sie verdunsten liess und den dabei verbleibenden Rückstand wiederholt mit Alkohol übergoss, Krystalle, welche nach 2-maligem Umkrystallisiren aus 95-procentigem Alkohol kleine, zu Gruppen vereinigte Nadeln bildete. Dieselben erwiesen sich als Xylose: sie gaben beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Lösung und beim Kochen mit Salzsäure Furfurol. Eine 8.21-procentige Lösung drehte im Decimeter-Rohr im Soleil-Ventzke'schen Apparat 5.1° nach rechts. Daraus berechnet sich $(\alpha)_D^{20} = +21.49°$.

Die letzten, in verdünntem Alkohol löslichen Antheile gaben farblose, harte Krystallkuchen, welche mit 98-procentigem Alkohol ausgekocht und sodann aus verdünntem Weingeist öfters umkrystallisirt wurden. Die in dieser Weise erhaltenen Krystallkuchen besassen folgende Eigenschaften: sie gaben ein bei 204° schmelzendes Osazon und ein bei 158° schmelzendes Hydrazon; bei der Oxydation mit Salpetersäure wurden 74 pCt. Schleimsäure erhalten. Eine 9.58-procentige Lösung drehte im Decimeter-Rohr im Soleil-Ventzke'schen Apparat 1.3° nach rechts, daraus berechnet sich $(\alpha)_D^{20} = +4.7°$. Doch war das optische Drehungsvermögen der verschiedenen Krystallfractionen kein constantes, denn für andere Fractionen wurde $(\alpha)_D^{20}$ zu +11.5° und +12.8° gefunden. Nach der Ausbeute an Schleim-

[1]) Berechnet als Dextrose, betrug die Ausbeute 66.42 pCt. des Gummis; würde man die Ausbeute als Galaktose berechnen, was aus bekannten Gründen nicht wohl angeht, würde die Ausbeute höher sein und annähernd mit der Summe für Galaktose und Xylose übereinstimmen.

säure darf man den Schluss ziehen, dass eine Galaktose vorlag, doch kann es nicht *d*-Galaktose sein, weil das specifische Drehungsvermögen ein sehr niedriges war. Der Schmelzpunkt des Osazons und des Hydrazons stimmen mit denjenigen für *i*-Galactose überein[1]). Nun gelang es bis jetzt allerdings nicht ein vollständig inactives Präparat zu erhalten; dies führt auf die Vermuthung, dass eine *i*-Galactose vorlag, welche mit einer geringen Menge von *d*-Galactose gemengt war. Mit dieser Annahme stimmt auch das Ergebniss eines Gährungsversuches überein: 0.1 g des fraglichen Präparats gaben mit Hefe 11 ccm Gas, während gewöhnliche *d*-Galactose unter gleichen Versuchsbedingungen 22 ccm Gas gab. Demnach gab meine Galactose nur halb soviel Gas, was nach den von E. Fischer[2]) gemachten Angaben auch für die inactive Galactose gilt.

Soviel mir bekannt, ist bis jetzt inactive Galaktose als Umwandlungsproduct bei der Hydrolyse von Kohlenhydraten nicht erhalten worden.

Eine eingehendere Untersuchung der Eigenschaften des fraglichen Gummis und der neben den Glucosen entstehenden Producte habe ich mit Hrn. J. Hofmann in Angriff genommen, und hoffen wir, bald darüber Mittheilung machen zu können.

Zürich. Agriculturchemisches Laborat. von Prof. E. Schulze.

---

## 259. Otto Ruff: Ueber die Verwandlung der *d*-Gluconsäure in *d*-Arabinose.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Die HH. C. F. Cross, E. J. Bevan und Claude Smith haben eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlenhydrate bei Gegenwart von Eisen[3]) veröffentlicht, denen zu Folge sie aus den Oxydationsproducten der Glucose mit Phenylhydrazin 10—20 pCt. Osazone und durch Destillation mit Salzsäure 3—4 pCt. Furfurol isolirten. Sie fanden, dass die Furfurol liefernden Substanzen keinen sauren Charakter besitzen, sie fanden jedoch »keinerlei Anzeichen dafür, dass dieselben Pentosen sein könnten«.

---

[1]) E. Fischer und Hertz, diese Berichte **25**, 1247.

[2]) Diese Berichte **25**, 1247.

[3]) Proc. of the Chem. soc. **194**, 115. »The action of hydrogenperoxyde on Carbohydrates in the presence of iron.«

Da diese Versuche sich zum Theil mit den meinen berühren, so sehe ich mich veranlasst, die von mir bei der Oxydation der Gluconsäure erhaltenen Resultate in kurzen Zügen schon jetzt zu veröffentlichen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass auch im Pflanzen-Organismus Hexosen in Pentosen übergehen, unternahm ich es, die Glucose resp. deren erstes, theoretisch mögliches Oxydationsproduct, die Gluconsäure, in Form ihres Calciumsalzes durch basisches Ferriacetat im Sonnenlicht zu oxydiren.

Bei Verwendung von 1 Mol. basischem Ferriacetat (Pharm. germ. III) auf 1 Mol. gluconsaures Calcium erhielt ich binnen 4 Tagen unter Entwickelung von Kohlensäure eine dunkelgelbe, Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirende Flüssigkeit, aus der sich durch Destillation eine kleine Menge Ameisensäure isoliren liess. Mit Ferricyankalium vom Eisen möglichst befreit, gab die Flüssigkeit mit Phenylhydrazin erhitzt eine reichliche Fällung von Osazonen, aus denen sich durch Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser eine Fraction vom Schmp. 162—163° isoliren liess, die bei der Analyse auf ein Pentosazon nahe stimmende Zahlen gab:

0.1329 g Sbst.: 20.2 ccm N. (19.5°, 761 mm.)

$C_5H_8O_3(N.NHC_6H_5)_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.41.

In dem Bestreben, die diesem Osazon zu Grunde liegende Pentose zu gewinnen und zugleich das Verfahren so zu gestalten, dass es ein Arbeiten in grösserem Maassstabe gestatten möchte, fand ich zwei Oxydationsmethoden, die mich beide zum *d*-Arabinoseoxim führten, einerseits die Oxydation mit Brom und Bleicarbonat, andererseits diejenige mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisen, das ich in Form von basischem Ferriacetat verwendete; die milde Wirkung der letzteren Methode hat zuerst Fenton[1]) bei der Weinsäure constatirt.

Durch eine Reihe von Versuchen stellte ich fest, dass das grösstmögliche Reductionsvermögen schon bei Verwendung von etwa $^2/_3$ Atom Sauerstoff auf 1 Mol. gluconsaures Calcium erreicht ist und erst bei Verwendung der mehrfachen theoretischen Menge eine Abnahme zeigt. So erhielt ich Lösungen, deren Reductionsvermögen auf 10 g angewendetes gluconsaures Calcium 1.8 resp. 2.8 g Traubenzucker entsprach. Und hieraus gelang es mir, mit Hülfe von Hydroxylamin einen krystallinischen Körper zu isoliren, der sich bei weiterer Untersuchung als *d*-Arabinoseoxim erwies. Die Oxydation erfolgte also, zum Theil wenigstens, der Gleichung entsprechend:

$$C_6H_{12}O_7 + O = C_5H_{10}O_5 + CO_2 + H_2O.$$

Als Zwischenproduct dürfte vielleicht eine Ketonsäure, $COOH.CO.(CH.OH)_3CH_2.OH$, anzunehmen sein, auf die manche Anzeichen

[1]) Fenton, H. J. Horstmann, Chem. News **73**, 194.

hindeuten, zumal ein Product solcher Zusammensetzung bereits von W. Tiemann[1]) durch Oxydation der Gluconsäure mit Brom erhalten wurde.

Die Ausbeute an *d*-Arabinoseoxim betrug bis jetzt im Maximum 20 pCt. des gluconsauren Calciums; doch hoffe ich, die Ausbeute noch verbessern zu können.

Diese Versuche, welche mit einfachen Mitteln, wie sie auch den Pflanzen zur Verfügung stehen, einen Abbau der Glucose gestatten, den zuerst Wohl[2]), allerdings auf etwas weiterem Wege, durchgeführt hat, beabsichtige ich, noch eingehender zu studiren und weiter auszudehnen.

### Oxydation des gluconsauren Calciums.

30 g gluconsaures Calcium wurden in 600 ccm Wasser gelöst und mit 30 g Brom und 100 g Bleicarbonat, die mit 300 ccm Wasser aufgeschlämmt waren, bei gewöhnlicher Temperatur weggestellt. Bei öfterem Umschütteln löste sich das Brom rasch auf und war nach ca. 10 Stunden völlig verschwunden. Das ausgeschiedene Bromblei wurde abfiltrirt, und das gelöste Brom mit Silberoxyd entfernt.

Die so erhaltene Lösung wurde im Vacuum auf ca. 150 ccm eingedampft, mit neutralem Bleiacetat und Bleiessig von den dadurch fällbaren Säuren und dann wieder mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nun im Vacuum zum Syrup eingeengt, aus dem die Essigsäure mit Aether ausgewaschen wurde. Der Syrup wurde in Wasser gelöst und mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung versetzt, die aus 6.0 g Hydroxylaminchlorhydrat bereitet war. Nach einigen Stunden wurde der Ueberschuss an Hydroxylamin durch Quecksilberoxyd zerstört, das Quecksilber wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit von neuem im Vacuum vollständig eingedampft. Der Syrup wurde mit 200 ccm warmem 96-proc. Alkohol aufgenommen, wodurch die noch vorhandenen Calciumsalze grösstentheils entfernt wurden, wieder eingedampft und wieder mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisirte dann das Arabinoseoxim.

Verwendet man statt Brom und Bleicarbonat als Oxydationsmittel auf 30 g gluconsaures Calcium 270 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 1.19 pCt. Sauerstoffgehalt und 6 g der obigen, 5 pCt. Eisen enthaltenden, basischen Ferriacetatlösung, und lässt das Oxydationsgemisch 3 Tage bei ca. 38° stehen, so fällt der grösste Theil des Eisens von selbst aus, und man hat vor der weiteren Verarbeitung der Lösung nur nöthig, durch frisch bereitetes Mangansuperoxydhydrat den Ueberschuss an

[1]) Zeitschrift für die Zuckerindustrie des deutschen Reiches **40**, 787.
[2]) Wohl, diese Berichte **26**, 720.

Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören, was in wenigen Stunden geschehen ist, um die Lösung sofort in der oben beschriebenen Weise weiter verarbeiten zu können. Die Ausbeute betrug bei dieser Art der Oxydation ca. 6 g Rohproduct.

### *d*-Arabinoseoxim.

Das bisher unbekannte Oxim erhielt ich in Form farbloser, prismatischer, mehr oder weniger dicker Blättchen, die sich in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwieriger lösen.

Aus Methylalkohol umkrystallisirt, schmelzen sie bei 138—139° und zersetzen sich bei höherer Temperatur lebhaft, wobei ein deutlicher Geruch nach Blausäure auftritt.

0.1714 g Sbst.: 0.2292 g $CO_2$ und 0.1020 g $H_2O$.

0.0987 g Sbst.: 7.35 ccm N (23°, 762 mm).

$C_5H_{11}O_5N$. Ber. C 36.36, H 6.61, N 8.42.
Gef. » 36.48, » 6.66, » 8.48.

Das Oxim zeigt Multirotation, dreht nach links, und zwar betrug die specifische Drehung in 8-procentiger wässriger Lösung als Endwerth:

$$[\alpha]_D^{20°} = -13.23°,$$
$$(c = 8.234,\quad d_{20} = 1.0285,\quad l = 100\text{ mm}),$$
$$\alpha_D = -1.12°.$$

Das Oxim giebt mit dem doppelten Gewicht Phenylhydrazin und Essigsäure in 5-procentiger Lösung eine Stunde am Wasserbade erhitzt ein Osazon, das aus Wasser umkrystallisirt bei 159—160° schmilzt, wie dies Scheibler[1]) und Kiliani[2]) u. A. für das *l*-Arabinoseosazon gefunden haben. Wird es aber erst aus Benzol, in welchem es recht schwer löslich ist, und dann aus Wasser umkrystallisirt, so schmilzt es bei 162—163°.

0.1325 g Sbst.: 19.9 ccm N (22°, 762.5 mm).

$C_5H_8O_3(N.NH.C_6H_5)_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.07.

Des weiteren giebt das Oxim mit *p*-Bromphenylhydrazin in der Kälte ein in kugeligen Aggregaten farbloser feiner Nadeln krystallisirendes Hydrazon, das, aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt, bei 163° schmilzt. Dieses ist nach E. Fischer[3]) charakteristisch für die Arabinose.

Die genannten Eigenschaften machen es zweifellos, dass hier das Oxim der *d*-Arabinose vorliegt. Ich habe dieselben weiter mit dem *l*-Arabinoseoxim verglichen, das mir Hr. Dr. Wohl gütigst zur Verfügung stellte. Letzteres krystallisirt, aus Methylalkohol vorsichtig

[1]) Scheibler, Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie 13, 86.
[2]) Kiliani, diese Berichte **20**, 339.
[3]) E. Fischer, diese Berichte **24**, 4214, und **27**, 2490.

umkrystallisirt, in denselben Formen und schmilzt gleichfalls bei 138—139°. Es zeigt Multirotation. Die Drehung, die in 8-procentiger Lösung anfangs + 3.85° betrug, sank binnen 24 Stunden auf 1.13° und blieb dann constant. Das spec. Drehungsvermögen betrug dann:

$$[\alpha]_D^{20°} = + 13.31°,$$
$$(c = 8.182, \quad d = 1.0283, \quad l = 100),$$

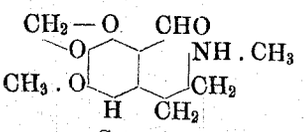
ein Werth, der mit dem für *d*-Arabinoseoxim erhaltenen ganz gut übereinstimmt.

---

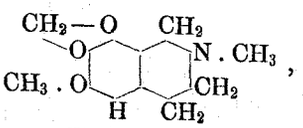
## 260. E. Bandow und R. Wolffenstein: Elektrolytische Darstellung des Hydrocotarnins.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Gelegentlich der Herstellung grösserer Mengen von Hydrocotarnin erwies sich die bisherige Gewinnungsmethode, durch Reduction des Cotarnins mittels Zink und Salzsäure, als wenig ergiebig. Hierbei bildet sich nämlich das schwer lösliche Zinkchloriddoppelsalz der Base, wodurch die weitere Reductionseinwirkung des Zinks gehemmt wird. Falls man dann aber durch Erwärmen die Reaction anregen will, verschmiert ein Theil der Lösung, und die Ausbeute wird dadurch bedeutend verringert. Das einfache Verhältniss, in dem das Cotarnin zum Hydrocotarnin steht:




Cotarnin




Hydrocotarnin

liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass die elektrolytische Reductionsmethode hier gute Dienste leisten würde.

Zu diesem Zwecke werden 30 g Rohcotarnin, so wie sie bei der Spaltung des Narcotins mit Braunstein und Schwefelsäure aus den Mutterlaugen der Opiansäure direct erhalten wurden, in 170 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und elektrolysirt. Die Elektroden wurden von Platinblechen gebildet, als Anodenflüssigkeit diente verdünnte Schwefelsäure. Die Stromdichte an der Kathode betrug 3.5 Ampère, die Badspannung 5.3 Volt. Diese elektrischen Grössen liessen sich übrigens in weiterem Spielraume variiren.

Die anfänglich bräunlich gefärbte, schwefelsaure Cotarninlösung wird dann mehr und mehr entfärbt, bis sie schliesslich nach circa vier

Stunden farblos wird. Die Elektrolyse ist beendigt, wenn dann eine herausgenommene Probe mit Ammoniak gefällt eine rein weisse Fällung ergiebt, die sich durch ihren Schmp. circa 55° als Hydrocotarnin erweist. Bemerkenswerth ist hierbei, dass trotz Anwendung von Rohcotarnin durch die Elektrolyse sofort ein reines Hydrocotarnin erhalten wurde.

Zur Analyse wurde die Base aus Aether umkrystallisirt.

$C_{12}H_{15}NO_3$. Ber. C 65.1, H 6.8.
Gef. » 64.9, » 6.9.

Auch die Ueberführung von Hydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_3$, in Hydrohydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_2$, liess sich in analoger Weise und mit demselben Erfolge durchführen.

Organisches Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

---

## 261. S. Gabriel und Georg Eschenbach: Notizen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen von S. Gabriel am 28. März.)

Die folgenden, noch nicht abgeschlossenen Versuche theilen wir schon jetzt mit, weil der Eine von uns verhindert ist, sich an den Untersuchungen weiter zu betheiligen.

### *I. Ueber Tetrahydrofurandibenzoësäure.*

Aus den Oxy-*o*-carbonsäuren der Formel

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(OH)\,.\,CH_2X\\COOH\end{matrix} \quad (X = CO_2H,\ C_6H_5 \text{ etc.})$$

tritt Wasser bekanntlich sehr leicht in der Weise aus, dass Lactone der Formel

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\,.\,CH_2X\\ \quad >O\\CO\end{matrix}$$

sich bilden, während die Alkalisalze derselben Säuren beim Erhitzen auf geeignete Temperaturen die Elemente des Wassers abgeben unter Bildung von Salzen der ungesättigten Säuren

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH:CH\,X\\COOH\end{matrix}.$$

Auf diesen Wegen ist beispielsweise

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(OH)\,.\,CH_2\,.\,CO_2H\\COOH\end{matrix} \text{ in } C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\,.\,CH_2\,.\,CO_2H\\ \quad >O\\CO\end{matrix}$$

und $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH:CH\,.\,CO_2H\\COOH\end{matrix}$,

$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CH_2.C_6H_5\\COOH\end{matrix}$ in $C_6H_4<\begin{matrix}CH.CH_2.C_6H_5\\>O\\CO\end{matrix}$

und $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH.C_6H_5\\COOH\end{matrix}$

übergeführt worden[1]).

Man hätte hiernach erwarten können, dass das Salz der Aethylenbenzhydrylcarbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH)\\COONa\qquad\qquad NaOCO\end{matrix}>C_6H_4,$$

welches aus dem zugehörigen Dilacton, $C_{18}H_{14}O_4$[2]), durch Eindampfen mit Natronlauge entsteht, durch Erhitzen 2 Mol. Wasser unter Bildung des Salzes einer zweifach ungesättigten Säure,

$$CO_2H.C_6H_4.CH:CH.CH:CH.C_6H_4.CO_2H,$$

abgeben würde, doch hatten die vor längerer Zeit bei 200° ausgeführten Versuche nicht das gewünschte Resultat ergeben[3]).

Wir haben nun versucht, ob wir durch Benutzung einer höheren Temperatur zum Ziel gelangen würden.

Wir lösten 36 g Aethindiphtalid,

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}C:CH.\\>O\\CO\end{matrix}\right)_2,$$

durch Kochen mit einer Lösung von ca. 15 g Kali unter Zusatz von Alkohol auf, bliesen dann den Alkohol ab und schüttelten die ev. filtrirte Lösung der entstandenen Aethylenbenzoylcarbonsäure, $(HCO_2.C_6H_4.CO.CH_2.)_2$, unter Kühlung mit 720 g $2^1/_2$-procentigem Natriumamalgam. Dann wurde die Lösung mit Salzsäure übersättigt und die krystallinisch-bröckliche Fällung des Dilactons,

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH_2.\\>O\\CO\end{matrix}\right)_2,$$

in ca. 43 ccm 5-fach Normalnatron und 50 ccm Alkohol heiss gelöst und völlig eingedampft. Die hinterbliebene Masse ist zähe und erstarrt zu einem spröden Glase, das aus dem rohen Salze

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CH_2.\\COONa\end{matrix}\right)_2$$

besteht.

Das Salz blieb beim Erhitzen in einem mit Aethylbenzoat (Sdp. 212°) beschickten V. Meyer'schen Tiegeltrockner anscheinend

[1]) S. Gabriel und A. Michael, diese Berichte **10**, 2203; S. Gabriel, ebenda **18**, 3480; S. Gabriel und Th. Posner, ebenda **27**, 2503, 2505.

[2]) S. Gabriel und A. Michael, ebenda **10**, 2209.

[3]) Ebenda **10**, 2210.

unverändert. Dagegen verwandelte es sich, als Diphenylamin (Sdp. 310°) als Heizmittel benutzt wurde, unter starkem Aufschäumen und Wasserabgabe in eine dickflüssige, nach dem Erkalten spröde Schmelze. Das Product wurde in Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig zunächst nur so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, als bräunliche, sich zusammenballende Partikel ausfielen. Dann filtrirte man, übersättigte heiss mit Salzsäure und kochte das Ganze auf. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen krystallinischen Brocken aus siedendem Alkohol, Nitrobenzol oder Eisessig umkrystallisirt, wobei spitze Nädelchen resp. feine, zu Ballen vereinigte Spiesse anschossen. Die Substanz schmolz bei 208—210°. Zur Analyse musste sie, da sie sehr hartnäckig Lösungsmittel zurückhielt, Stunden lang im Xylolbade erhitzt werden, ehe Gewichtsconstanz eintrat. Sie löst sich in fixem und kohlensaurem Alkali sowie in Ammoniak.

I. 0.1556 g Sbst.: 0.3943 g $CO_2$, 0.0750 g $H_2O$.
II. 0.1540 g Sbst.: 0.3897 g $CO_2$, 0.0768 g $H_2O$.
III. 0.1561 g Sbst.: 0.3948 g $CO_2$, 0.0760 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{14}O_4$. | Ber. C 73.47, | H 4.76. |
| $C_{18}H_{16}O_5$. | » » 69.23, | » 5.13. |
| | » » 69.11, 69.01, 68.98, | » 5.36, 5.54, 5.41. |

Hiernach hat die Substanz die Formel $C_{18}H_{16}O_5$, ist also aus dem Natriumsalz, $C_{18}H_{16}Na_2O_6$, durch Austritt nicht von zwei, sondern von nur einem Molekül Wasser entstanden, und zwar kann sich, da die Substanz eine zweibasische Säure ist, die Carboxyle mithin intact geblieben sind, die Wasserabspaltung nur wie folgt vollzogen haben:

$$\left(C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(OH)\,.\,CH_2\,.\\COONa\end{matrix}\right)_2 = H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}\overset{\overset{\overset{O}{\frown}}{|\quad\quad|}}{CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH}\\COONa\quad\quad NaOOC\end{matrix}{>}C_6H_4.$$

Die Säure ist demnach eine

Tetrahydrofurandibenzoësäure.

Zur Feststellung der Basicität wurde die bei 140° getrocknete Säure in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade eingeengt; dabei schied sich schon in der Wärme das Barytsalz in wasserklaren flachen Prismen und kurzen Säulen ab, welche lufttrocken 3 Mol. Wasser enthielten, das sie bei 130° verloren.

0.4499 g Salz: 0.0455 $H_2O$, 0.2110 $BaSO_4$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{14}BaO_5 + 3\,H_2O$. | Ber. $H_2O$ 10.78, | Ba[1]) 30.67. |
| | Gef. » 10.11, | » 30.68. |

[1]) Auf wasserfreies Salz bezogen.

Das Silbersalz fällt aus einer heissen wässrigen Lösung des Barytsalzes durch Silbernitrat als pulvriger, mikrokrystallischer, schneeweisser Niederschlag, der bei 100° getrocknet wurde.

0.4185 g Subst.: 0.1697 Ag.

$C_{18}H_{14}Ag_2O_5$. Ber. Ag 41.06. Gef. Ag 40.55.

*II. Benzoïn und Aethylenphenyldiamin.*

Nach Otto Fischer's[1]) Untersuchungen reagiren *o*-Diamine resp. Alphyl-*o*-diamine mit Benzoïn unter Austritt von 2 Mol. Wasser und Bildung von Dihydrochinoxalinen, z. B.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH(OH)\,.\,C_6H_5\\CO\text{———}C_6H_5\end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}NH\,.\,CH\,.\,C_6H_5\\N=C\,.\,C_6H_5\end{matrix},$$

$$C_7H_6{<}\begin{matrix}NH.C_7H_7\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH(OH).C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{matrix} = 2H_2O + C_7H_6{<}\begin{matrix}N(C_7H_7)\,.\,CH\,.\,C_6H_5\\N\text{———}C\,.\,C_6H_5\end{matrix}.$$

Wir haben versucht, ob sich statt der Alphyl-*o*-diamine alphylirte Aethylendiamine verwenden lassen; dann waren bei analogem Reactionsverlauf Derivate des Tetrahydropyrazins zu erwarten:

$$\begin{matrix}CH_2\,.\,NHX\\CH_2\,.\,NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}HO\,.\,CH\,.\,C_6H_5\\O:C\,.\,C_6H_5\end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix}CH_2\,.\,NX\,.\,CH\,.\,C_6H_5\\CH_2\,.\,N=C\,.\,C_6H_5\end{matrix}.$$

In dieser Richtung haben wir zunächst das Aethylenphenyldiamin, $NH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5$, geprüft.

Zu dem Ende wurde ein Gemisch von 1.5 g Benzoïn und 1 g Aethylenphenyldiamin[2]) im Schwefelsäurebade erwärmt; bei 140° bereits machte sich eine Wasserabspaltung durch Aufperlen bemerkbar; nachdem die Mischung $^3/_4$ Stunden lang auf 145—155° erhalten worden war, hatte sich eine gelbrothe zähe Masse gebildet. Sie wurde in 6 ccm 96-procentigem heissem Alkohol gelöst und mit 2 ccm rauchender Salzsäure versetzt, wobei die Lösung sich dunkel färbte und zu einem Brei farbloser, breiter, zu Drusen vereinigter Nadeln gestand. Sie liessen sich aus einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure umkrystallisiren und schmolzen alsdann bei 224°. Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben:

1. 0.1884 g Sbst.: 0.4499 $CO_2$, 0.1071 $H_2O$.
2. 0.1977 g Sbst.: 0.4710 » 0.1108 »
3. 0.1872 g Sbst.: 10.7 ccm N, 762.5 mm, 18°.
4. 0.1822 g Sbst.: 0.1311 AgCl.

$C_{22}H_{20}N_2\,.\,2HCl\,.\,H_2O$. Ber. C 65.51, H 5.96, N 6.95, Cl 17.62.
Gef. » 65.13, 64.97, » 6.32, 6.23, » 6.56, » 17.80.

[1]) O. Fischer, diese Berichte **24**, 720.

[2]) S. Gabriel, ebenda **22**, 2225.

Kocht man das Salz mit Wasser, so verwandelt es sich unter Abgabe der Salzsäure in gelbe, anfangs harzige, dann krystallinische Körner, die sich schwer in Alkohol lösen und aus heissem Amylalkohol in feinen gelben Nadeln anschiessen. Da sie beim Verweilen auf dem Wasserbade zähe und klümprig werden, wurden sie zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie sintern von ca. 110° an zu einer trüben Flüssigkeit zusammen, die gegen 150° völlig klar wird. Die Analysen:

1. 0.1772 g Sbst.: 0.5508 g $CO_2$, 0.1100 g $H_2O$.
2. 0.1644 g Sbst.: 12.9 ccm N (16°, 770 mm).

$C_{22}H_{20}N_2$. Ber. C 84.62, H 6.41, N 8.97.
Gef. » 84.77, » 6.90, » 9.30.

lassen vermuthen, dass die Reaction im erwarteten Sinne:

$$\begin{matrix}CH_2.NH.C_6H_5\\ CH_2.NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}HO.CH.C_6H_5\\ OC.C_6H_5\end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix}CH_2.N(C_6H_5).CH.C_6H_5\\ CH_2.N=\!=C.C_6H_5\end{matrix} = C_{22}H_{20}N_2,$$

Triphenyltetrahydropyrazin

verlaufen ist.

Ein mit dem vorliegenden isomeres

Triphenyltetrahydropyrazin, $\begin{matrix}CH_2.N(C_6H_5).CH\\ CH_2.N(C_6H_5).C.C_6H_5\end{matrix}$,

hat L. Garzini[1]) aus Aethylendiphenyldiamin, $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$, und ω-Bromacetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2Br$, in weissen Schuppen vom Schmp. 130—131° erhalten.

Die neue Base soll weiter untersucht werden.

### *III. o-Cyanbenzylcyanid und Benzaldehyd.*

Man erhitzt 1.4 *o*-Cyanbenzylcyanid und 1.3 g Benzaldehyd unter Zusatz von 2 Tropfen Piperidin — das von Knövenagel bekanntlich so erfolgreich zu Condensationen verwendet worden ist — im Schwefelsäurebade. Die Mischung kocht von etwa 145° an lebhaft auf; nachdem man sie etwa 25 Minuten lang auf 150° erhalten hat, löst man das Product in heissem Alkohol, der alsdann beim Erkalten zu einem farblosen Krystallbrei gesteht. Der neue Körper (1.1 g) bildet schneeweisse verfilzte Nädelchen, schmilzt bei 125.5°, löst sich schwer in Ligroïn und Aether, sehr leicht in Chloroform, Benzol, Xylol, warmem Essigester und Eisessig.

[1]) L. Garzini, diese Berichte **24**, Ref. 956; **26**, Ref. 93.

Den Analysen zu Folge hat er die Formel $C_{16}H_{10}N_2$, ist also nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CN\\CN\end{matrix} + COH.C_6H_5 - H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):CH.C_6H_5\\CN\end{matrix}$$

entstanden und besteht demnach aus

*o*-*α*-Dicyanstilben, $CN.C_6H_4.C(CN):CH.C_6H_5$.

1. 0.1858 g Sbst.: 0.5698 g $CO_2$, 0.0815 g $H_2O$.
2. 0.1770 g Sbst.: 0.5375 g $CO_2$, 0.0731 g $H_2O$.
3. 0.1865 g Sbst.: 0.5674 g $CO_2$, 0.0771 g $H_2O$.
4. 0.1786 g Sbst.: 18.9 ccm N (17.5°, 757 mm).

$C_{16}H_{10}N_2$. Ber. C 83.48, H 4.35, N 12.18.
Gef. » 83.64, 82.82, 82.97, » 4.87, 4.60, 4.60, » 12.25.

Beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (d = 1.47) schmilzt die Substanz zusammen und zersetzt sich langsam unter Abspaltung von Benzaldehyd.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

# Sitzung vom 28. Juni 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht darauf aufmerksam, dass dem heute ausgegebenen Hefte No. 10 der »Berichte« ein Aufruf zu einer Ehrung Victor Meyer's beiliegt, und spricht die Hoffnung aus, dass der in dem Aufruf mitgetheilte Plan der Aufstellung einer Büste Victor Meyer's im Heidelberger chemischen Universitätslaboratorium reiche Förderung erfahren wird.

Der Vorsitzende heisst sodann das Ehrenmitglied der Gesellschaft, Hrn. Geheimrath Prof. Dr. F. Beilstein aus St. Petersburg, und das auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. E. Wedekind aus Hamburg, welche der Sitzung beiwohnen, herzlich willkommen.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Mayer, Rich., Berlin;
Davies, Samuel H., York;
Schaal, Franz, Trier;
Tarugi, Dr. N., Pisa;
Reidemeister, Director Dr. C., Schönebeck;
Riggs, Dr. L. W., New York.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Hartmann, Dr. H., Brüderstr. 34, Leipzig (durch E. Beckmann und H. Reckleben);
Baer, Dr. S. H., 158 Chambersstreet, New York City (durch J. Stobbe und B. Rassow);
Stoffel, Dr. Fr., Farbenfabrik vorm. Bayer & Co., Elberfeld (durch R. Schmidt und O. Unger);
Dubois, Prof. A., Université de Clermont-Ferrand (durch P. Jacobson und R. Stelzner);
Rohmer, Martin, W. Steglitzerstr. 34, / Gley, Richard, SO. Muskauerstr. 44, } Berlin (durch C. Harries und J. Meyer);
Langguth, Dr. Werner, Florastr. 11, Basel (durch F. Fichter und J. Piccard);

Scharvin, Dr. W., Nowizki, Dr. Alexander, Kalantschewskaja, Haus Saposchnikoff, } Moskau (durch H. Goldschmiedt und L. Gattermann);

Hanzlick, Wenzel, Siegert, Anton, Frey, Tobias, Kunz, Max, Zbinden, Fritz, Paira, Adolphe, Tir, Lasar, Dömant, Jules, } Chemie-Schule, Mülhausen i. E. (durch E. Noelting und H. Rupe);

Auerbach, Martin, Grunewaldstr. 117, Berlin
Kersten, Julius, Bismarckstr. 123, Charlottenburg } (durch C. Liebermann und R. Wolffenstein).

---

**Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:**

200. 18.—21. Annual Report of the Connecticut Agricultural Experiment Station. For 1894—1897. 4 Bde. New Haven 1895—98.
703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. 89. Lfrg. Hamburg, Leipzig 1898.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hggbn. v. F. B. Ahrens. III. Bd., 5. Heft: Walter Roth: Justus v. Liebig. Stuttgart 1898.
932. Nernst, W. und A. Schönfliess. Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. 2. Aufl. München und Leipzig 1898.
933. Kaiserling, Carl. Practicum der wissenschaftlichen Photographie. Berlin 1898.
934. Dommer, F. Calciumcarbid und Acetylen. (Uebersetzt von Wilh. Landgraf.) München, Leipzig 1898.
935. Kayser, Eduard. Die Hefe. Morphologie und Physiologie. Bedeutung der Hefereinzucht. Deutsche Ausgabe. München, Leipzig 1898.
936. Pawlow, J. P. Die Arbeit der Verdauungsdrüsen. Uebersetzt von A. Walther. Wiesbaden 1898.
937. Passon, Max. Agriculturchemisch-analytisches Taschenbuch. Berlin 1898.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: A. Pinner.

# Mittheilungen.

## 262. Richard Willstätter: Ueber Benzaltropinsäure.

(X.[1]) Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe«.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Seitdem für die Tropinsäure die Auffassung als Carbonessigsäure des *N*-Methylpyrrolidins in Betracht gezogen wurde, habe ich zahlreiche Oxydationsversuche mit einer Reihe von Derivaten des Tropinons ausgeführt und zwar vornehmlich mit solchen Verbindungen, in welchen die beiden, dem Carbonyl benachbarten Methylengruppen substituirt sind. Da mir das Ziel dieser Versuche, die Darstellung des niederen Homologen von Tropinsäure, also der entsprechenden Dicarbonsäure des *N*-Methylpyrrolidins noch unerreichbar blieb, möchte ich aus den in der Hauptsache negativen Ergebnissen nur ein kleines Capitel herausgreifen, das, für sich allein betrachtet, nicht ganz ohne Interesse ist. Es handelt sich nämlich um Beobachtungen über die Oxydation von Dibenzaltropinon, welche die früher geäusserte Annahme von der Constitution dieser Verbindung stützen und unsere Kenntniss in der Bildungsweise der Tropinsäure ergänzen.

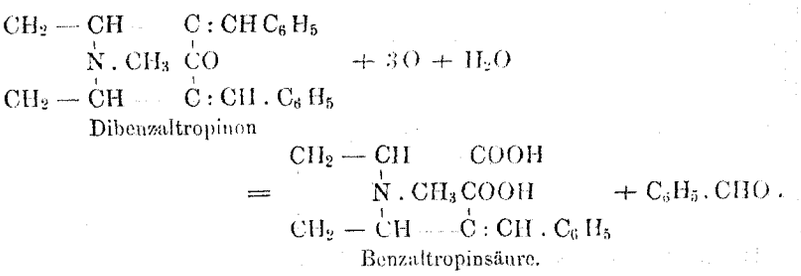
Dibenzaltropinon liefert bei der Einwirkung von Chromsäure in schwefelsaurer Lösung ziemlich glatt, neben Benzaldehyd und Benzoësäure, eine wohlkrystallisirte, ungesättigte, zweicarboxylige Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{17}NO_4$, d. i. $(C_6H_5.CH)(C_6H_9N)(COOH)_2$. Das neue Oxydationsproduct verhält sich durchaus analog der Tropinsäure; während aber die letztere sich in ihren Eigenschaften von manchen anderen Amidosäuren nur wenig unterscheidet, ist jenes eine sehr charakteristische Verbindung mit vielen eigenthümlichen Merkmalen. Offenbar ist dieselbe als ein Abkömmling der Tropinsäure zu betrachten, indem zwei Wasserstoffatome einer Methylengruppe durch das Benzylidenradical ersetzt sind, der Rest der Essigsäure $CH_2.COOH$ also vertreten wird durch den der Zimmtsäure

$$C_6H_5 . CH : C . COOH.$$

Ich bezeichne daher dieses Oxydationsproduct als »Benzaltropinsäure« und möchte seine Entstehung durch folgende Gleichung ausdrücken, indem ich die in meiner Mittheilung »Ueber die Constitution der Spal-

[1]) Die früheren neun Mittheilungen: diese Berichte **29**, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228; **30**, 731, 2679; **31**, 1202.

tungsproducte von Atropin und Cocaïn entwickelten Constitutionsformeln zu Grunde lege:



Dibenzaltropinon

Bei dieser Reaction findet also, ebenso wie bei der Oxydation von Tropinon und anderen Ringketonen (z. B. Triacetonamin), Sprengung des Ringes bei dem Carbonyl statt, indem diese Gruppe sowie ein benachbartes Kohlenstoffatom — welches, das ist bei der Symmetrie des Moleküls gleichgültig — Carboxyle liefern. Die Bildung der Benzaltropinsäure lässt sich als eine Bestätigung für die Annahme des Essigsäurerestes[1]) in der Tropinsäure betrachten; sie beweist ferner, dass im Ausgangsmaterial Dibenzaltropinon zweimal die Gruppirung $C{:}CH.C_6H_5$ vorkommt, was für die Beurtheilung der Constitution von Tropinon in die Wagschale fiel[2]). Enthielte nämlich Dibenzaltropinon an Stelle eines doppelt gebundenen Benzylidenrestes die Atomgruppe $C_6H_5.CH{<}\overset{C}{C}$, so wäre es unerklärlich, dass die Benzaltropinsäure sich zum Unterschied von Tropinsäure als eine ungesättigte Säure erweist.

### Darstellung von Dibenzaltropinon.

Viel besser, als nach dem früher mitgetheilten Verfahren unter Anwendung von Chlorwasserstoff als Condensationsmittel, stellt man grössere Mengen von Dibenzaltropinon auf ähnliche Weise dar, wie L. Claisen und A. C. Ponder[3]) Dibenzalaceton gewonnen haben.

100 g Tropinon und 160 g Benzaldehyd löst man in einer Stöpselflasche in 4 L Wasser und 2 L Sprit auf, fügt 160 g zehnprocentige Natronlauge hinzu und schüttelt dann die sich bald milchig trübende, gelbe Flüssigkeit öfters kräftig durch. Das Dibenzaltropinon fällt in schweren, gelben, krystallinischen Flocken aus, und die Abscheidung ist nach einigen Tagen vollständig geworden. Durch Absaugen und

[1]) Leider gelingt es nicht, Tropinsäure nach der Perkin'schen Reaction durch Behandeln des Natriumsalzes mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in Benzaltropinsäure überzuführen.

[2]) Diese Berichte **30**, 2681.

[3]) Ann. d. Chem. **223**, 136.

gründliches Waschen an der Pumpe mit viel Wasser und mit Weingeist erhält man das Condensationsproduct sofort in reinem Zustand (Schmp. 151—152°); die Ausbeute beträgt 215 g, d. i. ca. 95 pCt. der Theorie.

### Oxydation von Dibenzaltropinon.

Die Oxydation von Dibenzaltropinon mit Chromsäure nimmt den gleichen Verlauf in schwefelsaurer wie in essigsaurer Lösung; sehr störend wirkt bei der Ausführung des Versuchs die schwer zu vermeidende Abscheidung eines chromsauren Salzes[1]) von Dibenzaltropinon, welches sich in siedendem Wasser und in verdünnten Säuren nur wenig löst und so träge angegriffen wird, dass sich auch bei langandauernder Einwirkung überschüssiger Chromsäure leicht ein beträchtlicher Theil des Ketons der Oxydation entzieht. Bei zahlreichen Versuchen hat sich folgendes Verfahren bewährt:

20 g Dibenzaltropinon wurden in 800 g Wasser und 50 g Schwefelsäure in der Wärme gelöst und in die Flüssigkeit unter beständigem Durchleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes während etwa dreier Stunden die Lösung von 30 g Chromsäure und 50 g Schwefelsäure in 200 g Wasser langsam eingetropft. Unter diesen Bedingungen findet nur eine geringe Ausscheidung des Chromates und in Folge dessen lebhafte und ziemlich glatte Oxydation statt; die Hauptmenge des abgespaltenen Benzaldehyds geht mit den Wasserdämpfen über, ein geringerer Theil wird zur Säure oxydirt.

Zehn auf solche Weise bearbeitete Portionen habe ich vereinigt, überschüssige Chromsäure durch Einleiten von schwefliger Säure reducirt und nach Vertreibung der letzteren die Schwefelsäure sowie das Chrom mit überschüssiger siedender Baryumhydroxydlösung ausgefällt. Zum Absaugen der grossen Niederschlagsmenge und zum Auswaschen derselben habe ich mich mit Vortheil eines Pukall'schen Saugkolbens bedient; aus dem eingeengten Filtrat wurde das Baryum quantitativ mit Schwefelsäure abgeschieden, durch Extraction mit Aether die entstandene Benzoësäure beseitigt, sodann die wiederholt mit Thierkohle behandelte und endlich zum Syrup eingedunstete Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt.

Die Masse erstarrte langsam zu einem dichten Krystallbrei von salzsaurer Benzaltropinsäure, welche durch Abpressen, Waschen mit Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in einer Ausbeute von über 30 g in völlig reinem und einheitlichem Zu-

[1]) Eine Probe dieses chromsauren Dibenzaltropinons krystallisirte aus viel siedendem Wasser in gelben Flocken, welche aus mikroskopischen kurzen Prismen bestanden, und enthielt 12.34 pCt. Chrom (berechnet für das Bichromat, $[C_{22}H_{21}NO_2]_2Cr_2O_6 . H_2O$: Cr, 12.31 pCt.)

stand gewonnen wurde. In den Laugen liess sich ausser der nämlichen Verbindung keine krystallisirte Säure auffinden.

### Benzaltropinsäure, $C_{15}H_{17}NO_4$.

Die freie Säure habe ich aus ihrem Chlorhydrat in üblicher Weise mit Hülfe von Silberoxyd bereitet; die vom Silber befreite wässrige Lösung der Benzaltropinsäure lieferte beim Eindunsten einen farblosen Syrup, der ziemlich schwierig zu radialfaserigen, prismatischen Aggregaten der wasserfreien Säure erstarrte, sich aber auf Zusatz von kaltem Wasser sehr rasch in einen dichten Brei der krystallwasserhaltigen Substanz verwandelte.

Für die Analyse wurde die Benzaltropinsäure wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; sie ist darin in der Hitze sehr leicht (in etwa 3 Theilen), schwerer in der Kälte löslich (in 12 Theilen) und krystallisirt daraus in farblosen, glänzenden, zugespitzten Prismen, welche scharf bei 190—191° unter beginnender Zersetzung schmelzen. In lufttrocknem Zustand enthält die Verbindung ein Molekül Krystallwasser, welches über Schwefelsäure abgegeben wird; die entwässerte Substanz ist äussert hygroskopisch.

$C_{15}H_{17}NO_4.H_2O$. Ber. $H_2O$ 6.14. Gef. $H_2O$ 6.39, 6.28.

$C_{15}H_{17}NO_4$. Ber. C 65.45, H 6.18, N 5.09.

Gef. » 65.16, 65.24, » 6.29, 6.28, » 5.40.

Bei der Titration erwies sich die stark sauer reagirende Benzaltropinsäure, welche zwei Carboxyle enthält (cfr. Dimethylester im Folgenden), als einbasisch, analog der zweicarboxyligen Tropinsäure[1]).

0.1956 g Säure erforderten zur Neutralisation (Indicator, Phenolphtaleïn) 7.1 ccm $^1/_{10}$-Normalalkali (berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2.CO_2H$ : 7.1 cm).

Die Säure ist in Alkohol bei Siedetemperatur ziemlich schwer, noch viel schwerer in der Kälte löslich, in heissem Aceton recht schwer, in kaltem, ebenso in Chloroform fast gar nicht löslich, in Aether unlöslich; aus Aceton krystallisirt sie in länglichen, sechsseitigen Täfelchen. — Die Dämpfe der überhitzten Substanz röthen den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv. — Die wässrige Lösung nimmt Silberoxyd leicht auf und reducirt dasselbe beim Erwärmen wie Tropinsäure unter Spiegelbildung.

Dass die Benzaltropinsäure eine Doppelbindung enthält, zeigt das Verhalten gegen Kaliumpermanganat; zum Unterschied von Tropinsäure, welche in alkalischer Lösung von Permanganat sofort angegriffen wird, aber in schwefelsaurer Lösung beständig[2]) ist, entfärbt das neue Oxydationsproduct momentan in schwefelsaurer ebenso wie in alkalischer Lösung übermangansaures Kalium, wobei Benzaldehyd-

[1]) R. Willstätter, diese Berichte **28**, 3278.

[2]) R. Willstätter, diese Berichte **28**, 2279.

geruch auftritt. Auch Bleisuperoxyd wirkt auf die wässrige Lösung von Benzaltropinsäure lebhaft ein unter stürmischer Entbindung von Kohlensäure. Bei zahlreichen Bemühungen gelang es indessen nicht, mit Hülfe der angeführten Oxydationsmittel ein krystallisirendes Oxydationsproduct von Benzaltropinsäure zu gewinnen, ebenso wenig mittels Chromsäure, gegen welche die Substanz in verdünnter Lösung ziemlich beständig ist. Vielmehr wurde bei solchen Versuchen ein grosser Theil des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen, während der Rest tiefgreifende Veränderungen erlitt.

### Salze der Benzaltropinsäure.

Chlorhydrat. Dasselbe ist in Wasser wie in Alkohol bei Siedehitze sehr leicht, in kaltem Wasser leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt vorzüglich in krystallwasserfreien, luftbeständigen, derben, harten Prismen, welche oft keil- und wetzsteinförmig gerundet und zu Büscheln vereinigt auftreten; es schmilzt unter Zersetzung bei 244°.

$C_{15}H_{17}NO_4 . HCl$. Ber. C 57.78, H 5.78, N 4.49, Cl 11.40.
Gef. » 58.06, » 6.00, » 4.68, » 11.22.

Titration: 0.2193 g salzsaure Benzaltropinsäure neutralisirte 14.1 ccm $^1/_{10}$-Normalalkali (berechnet 14.1).

Bromhydrat. Beim Erhitzen von Benzaltropinsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure oder mit einer Lösung von Brom in letzterer auf 100° wurde nur das bromwasserstoffsaure Salz erhalten, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und daraus in glänzenden Prismen und vierseitigen Täfelchen vom Zersetzungspunkte 252—253° krystallisirt.

$C_{15}H_{17}NO_4 . HBr$. Ber. Br 22.47.
Gef. » 22.65.

Das Golddoppelsalz der Benzaltropinsäure möchte ich wegen einer seltsamen Anomalie erwähnen, nachdem kürzlich G. Fenner und J. Tafel[1]) die Bildung eines abnormen Golddoppelsalzes von Piperidin, $(C_5H_{12}NCl)_2 . AuCl_3$, besprochen haben. Ich habe nämlich zwei verschiedene goldchlorwasserstoffsaure Salze erhalten, ein normales und ein abnormes von der Formel $(C_{15}H_{17}NO_4)_2 . HCl . AuCl_3$, konnte aber, da mein Material schon erschöpft war, die Entstehungsbedingungen der beiden Salze nicht ganz zuverlässig feststellen.

Benzaltropinsäure giebt mit Goldchlorid einen flockigen, gelben Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich ist. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich krystallwasserfreie, unscharf begrenzte, lange, rauten- und trapez-förmige Blätter vom Zersetzungspunkte 192—193°. Hier lag das abnorme Salz vor.

[1]) Diese Berichte **31**, 906; cfr. H. Ziegenbein, Arch. d. Pharm. **234**, 502.

$(C_{15}H_{17}NO_4)_2AuCl_4H$. Ber. Au 22.13, C 40.45, H 3.93.
Gef.[1]) » I. 22.23, II. 22.04, » 40.08, » 4.11.

Hingegen zeigten Krystallisationen, welche wiederholt bereitet wurden durch Umkrystallisiren des gefällten Salzes aus verdünnter Goldchlorwasserstoffsäure, die normale Zusammensetzung von goldchlorwasserstoffsaurer Benzaltropinsäure. Das Salz schied sich zunächst ölig aus und erstarrte allmählich zu Prismen und Spiessen.

$C_{15}H_{17}NO_4 . AuCl_4H$. Ber. Au 32.03.
Gef. » I. 31.72, II. 31.94.

Benzaltropinsäuredimethylester, $C_{13}H_{15}N(COOCH_3)_2$.

Um das Vorhandensein zweier Carboxyle in der Benzaltropinsäure sicher zu stellen, habe ich den Dimethylester der Säure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ihre methylalkoholische Lösung bereitet[2]). Der Ester ist in Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich; in Alkohol, Holzgeist und Aceton löst er sich sehr leicht und wird durch Zusatz von Wasser aus diesen Solventien krystallwasserfrei abgeschieden in glänzenden, dünnen Blättchen und flachen Nadeln vom Schmp. 67—69°. Ebenso wie Tropinsäuredimethylester reagirt der Benzaltropinsäureester in alkoholisch-wässriger Lösung neutral; Jodmethyl vermag derselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu addiren.

$C_{17}H_{21}NO_4$. Ber. C 67.33, H 6.93.
Gef. » 67.58, » 7.06.

---

## 263. Franz Cebrian: Condensation von Salicylaldehyd mit Säureamiden.

(Eingegangen am 18. Juni.)

In der Absicht, neue Ringschliessungen zu bewerkstelligen, versuchte ich Aldehyde mit Säureamiden in der Weise zu condensiren, dass sich je ein Molekül von beiden unter Wasseraustritt zu Producten verbinden sollte, welche den Schiff'schen Basen analog gebaut waren.

Unter Anwendung von entwässertem Natriumacetat gelingt diese Condensation sehr leicht, jedoch nur mit einem einzigen der angewandten Aldehyde, nämlich mit dem Salicylaldehyd. Diese Condensationsproducte waren nach dem folgenden Schema entstanden:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CHO} + R . CO . NH_2 = C_8H_6O_2NR + H_2O.$$

[1]) Für die Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellung.

[2]) Neben dem ätherlöslichen Dimethylester entstand eine in Aether sehr schwer lösliche, in Wasser leicht lösliche Substanz vom Schmp. 222°, welche ich in Folge Mangels an Material nicht näher untersucht habe.

Als Säureamide kamen hierbei Acetamid, Formamid und Benzamid zur Verwendung.

Diese Substanzen sind in Wasser unlösliche, amorphe Pulver, die auch in den meisten üblichen Lösungsmitteln schwerlöslich sind. Sie sind in kaltem verdünntem Alkali löslich, wodurch in ihnen ein aromatisches Hydroxyl nachgewiesen ist. Ausserdem macht sich das letztere beim Acyliren und Alkyliren durch Bildung der betreffenden Monoacyl- bezw. Monoalkyl-Verbindungen geltend.

Man könnte demnach vermuthen, dass z. B. die Condensation mit Acetamid nach den folgenden beiden Gleichungen hätte stattfinden können:

I.

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CHO} + CH_3.CO.NH_2 = C_6H_4{<}^{OH}_{CH:CH.CO.NH_2} + H_2O.$$

II.

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CHO} + H_2N.CO.CH_3 = C_6H_4{<}^{OH}_{CH:N.CO.CH_3} + H_2O.$$

Gegen die Annahme der Gleichung I spricht vor Allem der Umstand, dass sich in diesen Condensationsproducten die primäre Amidogruppe durch ihre charakteristischen Reactionen nicht nachweisen lässt, beim Acetyliren bezw. Alkyliren müssten sich Diacyl- bezw. Trialkyl-Verbindungen bilden. Es entstehen aber nur Monoverbindungen, deren Bildung nur von dem Hydroxyl herrühren kann, da sie in Alkali unlöslich sind, im Gegensatz zur Löslichkeit der Condensationsproducte. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Amidogruppe nicht mehr intact ist.

Die Richtigkeit dieser Behauptung musste sich dadurch erweisen lassen, dass ein Säureamid zur Verwendung gelangte, welches keine Methylgruppe besass, die sich an der Condensation hätte betheiligen können. Hierzu war das Benzamid sehr geeignet, in welchem nur die Amidwasserstoffe leicht beweglich sind. Da mit Benzamid und Salicylaldehyd die Condensation ebenfalls ausgeführt werden konnte, war ein Verlauf der Reaction nach Gleichung I ausgeschlossen, jedoch nach II noch möglich.

Hiergegen spricht aber, dass die Substanzen sich nur sehr schwer in ihre Componenten spalten lassen. Weder mässig concentrirte Mineralsäuren, noch Alkali bringen diese Spaltung hervor. Erst durch Erhitzen im Einschmelzrohr mit starkem Alkali bei 150° erhält man folgende Spaltungsstücke: Disalicylaldehyd,

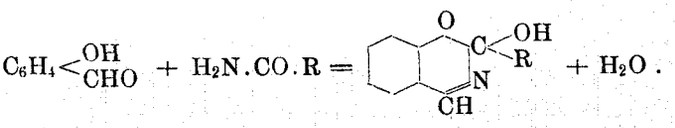
$$C_6H_4{<}^{OH\ \ HO}_{C\!=\!C}{>}C_6H_4 \quad ,$$
$$\qquad\quad O$$

Essigsäure bezw. Benzoësäure und Ammoniak. Die Kalischmelze im offenen Gefäss liefert Salicylsäure, Essigsäure und Ammoniak.

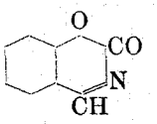
Im gleichen Sinne spricht mehr für das Vorliegen eines neu gebildeten Kernes das Verhalten bei der Oxydation. Die Acetamid- wie die Formamid-Verbindung geben dabei dasselbe Product, $C_8H_5NO_2$, das den Charakter eines Lactones trägt, da es in Natriumbicarbonatlösung unlöslich ist, dagegen sich schon in kalter Soda löst. Bei dem Condensationsproduct mit Acetamid wird zugleich bei der Oxydation Kohlendioxyd abgespalten, offenbar nach vorheriger Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe.

Nach dieser Anschauung wäre in der Benzamidverbindung ein Phenylrest in der Seitenkette anzunehmen; es dürfte sich daher dieses Product entweder garnicht oder nur unter Aufspaltung bezw. Zertrümmerung des Moleküles oxydiren lassen. Thatsächlich wird die Benzamidverbindung so gut wie garnicht angegriffen.

Die bisherigen Daten erklären sich gut unter der Annahme, dass die Condensation nach dem folgenden Schema verlaufen ist:

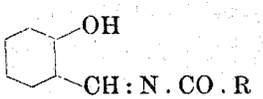


Durch die Annahme dieser Formel wird vor allem verständlich, dass nur der Salicylaldehyd zur Condensation geeignet ist, weil das Phenolhydroxyl an der Reaction betheiligt ist, dass ferner bei der Oxydation die Acetamid- und Formamid-Verbindung zu einem Lacton der Form



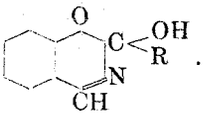
oxydirt werden, weil das Atomskelett für dieses schon vorhanden ist, während die Benzamidverbindung völlig intact bleibt, und dass endlich die Producte gegen Reductionsmittel aller Art sehr beständig sind.

Eine sichere Entscheidung zu Gunsten der letztangenommenen Formel musste das Verhalten des äthylirten Salicylaldehydes liefern. Entstand aus ihm durch Condensation mit Acetamid derselbe Körper, wie man ihn durch nachträgliches Aethyliren des Condensationsproductes aus Salicylaldehyd und Acetamid erhalten hatte, so musste den Verbindungen die Form

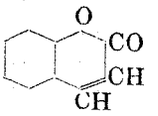


zukommen, war aber der Salicylaldehydäthyläther nicht mehr fähig, eine analoge Condensation einzugehen, so folgte daraus, dass die Aethylirung der Hydroxylgruppe die Reaction verhindert haben musste. Da es sich nun zeigte, dass der Salicylaldehydäthyläther mit Acet-

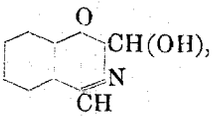
amid sich nicht condensirte, so bleibt jetzt nur die eine Möglichkeit bestehen. Es kommt den Condensationsproducten die Form zu



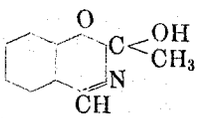
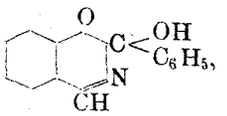
Hierbei ist ein neuer sechsgliedriger Ring entstanden, welchen man als Cumarazin bezeichnen kann, da er, namentlich was das Oxydationsproduct anbetrifft, mit dem Cumarinring



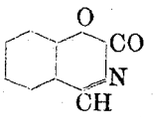
einige Aehnlichkeit besitzt. Das Product aus Salicylaldehyd und Formamid würde man als Oxycumarazin,



das aus Acetamid und aus Benzamid als Methyl- bezw. Phenyl-Oxycumarazin,

 und 

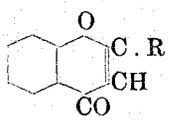
bezeichnen. Das Oxydationsproduct, dem die Formel



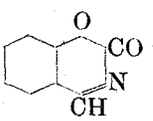
zugeschrieben wird, wäre Cumarazon zu benennen.

Diese Cumarazine sind schön gefärbte, gelbe Verbindungen, die ein eigenthümliches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigen. Reibt man sie mit wenig Säure an, so färben sie sich prachtvoll roth, die Aether tief bordeauxroth, die Ester orangeroth.

Das Atomskelett des Cumarazons hat mit dem chemischen Bau einer Gruppe gelber, natürlicher Farbstoffe eine grosse Aehnlichkeit, nämlich mit den Flavonen:



Flavon

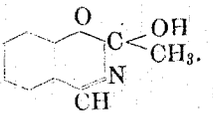


Cumarazon.

Die Flavone sind durch die Arbeiten von v. Kostanecki[1]) und seinen Schülern sicher als $\gamma$-Pyrone charakterisirt worden. In den Cumarazinen liegt ein $\beta$-Az-$\alpha$-Pyron vor. Aehnlich wie beim Cumarin ($\alpha$-Benzopyron) erklärt sich die leichte Aufspaltbarkeit zu einem Derivat der *o*-Oxybenzylidencarbamidsäure aus dem Umstande, dass es sich hier um ein $\alpha$-Pyronderivat handelt. Noch mehr tritt der Zusammenhang mit den Flavonen darin hervor, dass die Cumarazine sich nicht reduciren lassen, gegen eine aufspaltende Oxydation sehr beständig sind und erst in der Kalischmelze in ihre Componenten zerlegt werden. Gerade das Verhalten bei der Reduction dürfte von besonderer Wichtigkeit sein, da auch v. Kostanecki durch mehrstündiges Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure das 3-Aethoxyflavon nur entäthyliren konnte.

## Experimenteller Theil.

### Condensation von Salicylaldehyd mit Acetamid.

Methyloxycumarazin, 

Ein inniges Gemisch von 5 g fein gepulvertem Acetamid und 6 g frisch entwässertem Natriumacetat wird mit 10 g Salicylaldehyd übergossen, tüchtig durchgemischt und in einem Oelbade auf 130—140° 2—3 Stunden erhitzt. Die anfangs grünlich gelbe, erstarrte Masse schmilzt allmählich zu einem immer zäher werdenden Producte, das bei längerem Erhitzen sich mehr und mehr braun färbt. Schon von 100° an entweicht Wasserdampf; sobald diese Erscheinung aufhört, ist die Condensation beendigt.

Das zähe Reactionsproduct wird nach Möglichkeit in einen Mörser gebracht und mit ungefähr 200 ccm Wasser übergossen. Hierbei erstarrt die Masse, nimmt eine schön gelbe Farbe an und wird nach etwa 12 Stunden äusserst porös. Man pulverisirt und filtrirt das Condensationsproduct ab. Ausbeute 13 g, d. h. fast die theoretisch mögliche Menge.

Methyloxycumarazin besitzt eine citronengelbe Farbe, wenig über 150° erhitzt zersetzt es sich allmählich unter tiefer Bräunung; in den üblichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. In Alkali ist es mit gelber Farbe löslich und zeigt im auffallenden Licht eine schwach rothviolette Fluorescenz. Alkalicarbonate lösen es nicht.

[1]) v. Kostanecki und Tambor, diese Berichte **29**, 237; Emilewicz und v. Kostanecki, diese Berichte **31**, 696.

Mit Säuren werden keine Salze gebildet. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich die Substanz ein wenig mit tiefrother Farbe auf.

Andere Löslichkeitsverhältnisse zeigt das Methyloxycumarazin, wenn es aus alkalischer Lösung mit verdünnter Essigsäure ausgefällt und noch nicht trocken geworden war. Jetzt vermögen Alkohol und Eisessig nicht unerhebliche Mengen aufzulösen. Es beruht dies offenbar auf der feineren Vertheilung der Substanz.

Zur Analyse wurde die Substanz erst mit Alkohol ausgekocht, um den überschüssigen Salicylaldehyd aufzunehmen, sodann in Alkali gelöst, filtrirt, mit verdünnter Essigsäure ausgefällt und im Vacuum getrocknet.

$C_9H_9O_2N$. Ber. C 66.26, H 5.52,
Gef. » 66.37, 66.40, 66.41, 66.35, » 5.65, 5.62, 5.80, 5.78.
Ber. N 8.59.
Gef. » 8.12, 8.45, 8.70, 8.69.

Die mit verdünnter Essigsäure neutralisirte alkalische Lösung des Methyloxycumarazin giebt mit folgenden Metallsalzlösungen sehr unbeständige Niederschläge:

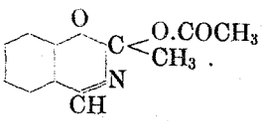
Silbernitrat: einen weissen, schwach gelblichen Niederschlag, der sich fast augenblicklich schwärzt.

Bleiacetat: } gelbe Fällungen, die sich allmählich bräunen.
Mercurichlorid: }

Kupfersulfat: einen grünlich weissen Niederschlag, der schon nach kurzer Zeit eine schmutzige Farbe annimmt.

Baryumsalz des Methyloxycumarazin, $C_9H_8O_2Nba + aq$. Man löst Barythydrat in heissem Wasser, giebt etwas mehr als die äquivalente Menge Methyloxycumarazin hinzu, filtrirt die Lösung und fällt mit absolutem Alkohol das Baryumsalz als gelben Niederschlag aus. Man filtrirt das Salz schnell ab und bringt es im braunen Vacuumexsiccator zur Trockne, da es gegen Licht und Luft unbeständig ist, indem es sich unter tiefer Bräunung zersetzt.

$C_9H_8O_2Nba + aq$. Ber. Ba 27.57, $H_2O$ 7.25.
Gef. » 27.58, » 7.01.

Methyl-Acetoxycumarazin, 


Durch längeres Kochen des Methyloxycumarazins mit Essigsäureanhydrid wird es acetylirt. Man fällt den Ester mit Aether aus, da man mit Wasser nur harzige Schmieren erhält. Schneeweisses Pulver, löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Schmp. 263—264°.

Durch Alkali wird der Ester schon in der Kälte verseift. Zur Analyse wurde er aus Chloroform umkrystallisirt und mit Aether ausgefällt.

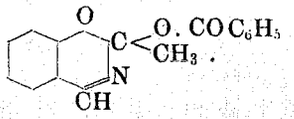
$C_9H_8O_2N(COCH_3)$. Ber. C 64.39, H 5.37, N 6.83.
Gef. » 64.52, » 5.45, » 6.50, 6.93.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in eisessigsaurer Lösung.

Gewicht des angewandten Eisessigs 18.2088 g. Erstarrungspunkt im Mittel . . . . . 15.86°
Nach Auflösung von 0.2334 g Erstarrungspunkt der Lösung im Mittel 15.60°
Depression 0.26°
Molekulargewicht $M_I$ 193.
Nach weiterer Zugabe von 0.3407 g Substanz Erstarrungspunkt der Lösung im Mittel . . . . . 15.32°
Gesammte Depression 0.54°
Molekulargewicht $M_{II}$ 216.
Gefunden mittleres Molekulargewicht 204.5; berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$ 205.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Chloroformlösung[1]).

Gewicht des angewandten Chloroforms 20.4738 g; Sdp. im Mittel . 61.400°
Nach Lösung von 0.4509 g Methylacetoxycumarazin Sdp. der Lösung im Mittel . . . . . 61.570°
Siedepunktserhöhung 0.170°
Molekulargewicht $M_I$ 210.
Nach weiterer Zugabe von 1.0753 g Substanz Sdp. der Lösung im Mittel . . . . . 61.733°
Gesammte Siedepunktserhöhung 0.333°
Molekulargewicht $M_{II}$ 213.
Gefunden mittleres Molekulargewicht 211.5, berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$ 205.

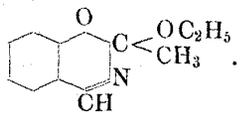
Methylbenzoxycumarazin, 

Mit geringer Abänderung in den Concentrationsverhältnissen — es kommt nur eine $^1/_4$-procentige Kalilauge zur Anwendung — lässt sich das Methyloxycumarazin durch Benzoylchlorid nach der Methode von Schotten und Baumann benzoyliren. Weisses amorphes Pulver, löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Aether. Schmp. 191° unter Zersetzung. Alkali verseift den Ester in der Kälte nicht. Zur Analyse wurde er aus Chloroform und Alkohol umkry-

[1]) Da sich der Barometerstand an diesem Tage fast garnicht änderte, konnte von der äusserst geringen Schwankung desselben bei der Berechnung des Molekulargewichtes Abstand genommen werden.

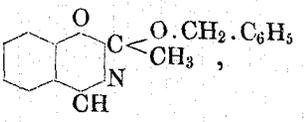
stallisirt und mit Aether gut ausgewaschen, um das Benzoësäureanhydrid zu entfernen.

$C_{16}H_{13}O_3N$. Ber. C 71.91, H 4.81, N 5.24.
Gef. » 72.53, » 4.81, » 5.14.

Methyläthoxycumarazin,  .

Der Aether wurde durch Kochen der alkalisch-alkoholischen Lösung des Methyloxycumarazins mit Aethyljodid dargestellt, mit Wasser ausgefällt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der Chloroformlösung erhält man ein gelblich-weisses Product, das in Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich ist. Die Verbindung zersetzt sich bei 235 – 240°, ohne zu schmelzen. Zur Analyse wurde sie aus Chloroform umkrystallisirt und über Paraffin im Vacuum getrocknet.

$C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. C 69.11, H 6.81, N 7.33.
Gef. » 69.12, » 6.99, » 7.55.

Methylbenzyloxycumarazin,  ,

wurde in analoger Weise wie der eben beschriebene Aether vermittelst Benzylchlorid dargestellt und weiter verarbeitet. Grünlich weisses Pulver, löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Bei 185° tritt Zersetzung ohne vorheriges Schmelzen ein.

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.89, H 5.93, N 5.53.
Gef. » 75.98, » 6.01, » 5.57.

### Nitromethyloxycumarazin, $C_9H_8O_2N(NO_2)$.

5 g fein gepulvertes Methyloxycumarazin werden unter Kühlung in 20 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.45) im Verlauf von 5 Minuten eingetragen. Um eine vollständige Nitrirung zu erzielen, lässt man die salpetersaure Lösung noch 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Unter allen Umständen ist eine Erwärmung zu vermeiden, da sonst nur harzige Producte entstehen. Man giesst die Lösung in dünnem Strahl unter gutem Umrühren in 250 ccm Wasser. Die Nitroverbindung scheidet sich in schwach orangegefärbten, dicken Flocken aus, die möglichst schnell abfiltrirt und ausgewaschen werden. Das Nitromethylcumarazin ist ein schwach orangegelbes, amorphes Pulver, das sehr grosse Neigung zum Verharzen zeigt. Löslich in Alkohol und Eisessig, Alkali und Alkalicarbonaten. Bei 75° zersetzt sich die Substanz ohne zu schmelzen.

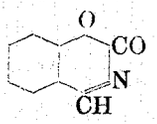
$C_9H_8O_4N_2$. Ber. C 51.92, H 3.85, N 13.46.
Gef. » 51.78, » 3.85, » 13.66.

Trotz der Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel gelang es nicht, die Nitrogruppe zu reduciren, entweder verharzte die Substanz vollständig, oder sie wurde garnicht angegriffen.

Nitro-Methyl-Acetoxycumarazin, $C_9H_7O_2N(COCH_3)(NO_2)$. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitromethyloxycumarazin verläuft sehr heftig, sobald die Lösung bis zum Sieden erhitzt ist, sodass man unter Umständen die Reaction durch Kühlen abschwächen muss. Durch Wasser wird das Essigsäureanhydrid zersetzt; der Ester fällt als graugelbes Pulver aus. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Schmp. 131° unter Zersetzung.

$C_{11}H_{10}O_5N_2$. Ber. C 52.80, H 4.00, N 11.20.
Gef. » 52.92, » 4.17, » 11.35.

Oxydation von Methyloxycumarazin. In saurer Lösung wird das Methyloxycumarazin sehr leicht oxydirt. Man erwärmt auf dem Wasserbade 50 ccm 15-procentiger Schwefelsäure, in der sich 5 g Methyloxycumarazin befinden. In kleinen Portionen giebt man dazu unter kräftigem Umschütteln eine Auflösung von 7.5 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser. Die Permanganatlösung wird fast augenblicklich entfärbt und unter starkem Aufschäumen entweicht Kohlendioxyd. Das Oxydationsproduct wird abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Es ist wegen seiner Unlöslichkeit in Bicarbonatlösung als ein Lacton aufzufassen. Es kommt ihm die Formel




zu. Dieses Cumarazon ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wenig über 70° erhitzt, zersetzt es sich schon unter tiefer Bräunung, ohne zu schmelzen.

$C_8H_5O_2N$. Ber. C 65.30, H 3.41, N 9.52.
Gef. » 65.46, » 4.00, » 9.52.

*o*-Oxybenzylidencarbamidsaures Baryum, $C_8H_5O_3NBa + 3aq$. Durch Alkalien und alkalische Erden wird das Cumarazon sehr leicht aufgespalten. Man löst die äquivalenten Mengen Barythydrat und Cumarazon, letzteres in kleinem Ueberschuss, in heissem Wasser auf, filtrirt die tiefbraune Lösung und fällt aus dem Filtrat das grauweisse Baryumsalz mit absolutem Alkohol aus. Das Salz krystallisirt mit 3 Molekülen Krystallwasser. Am Licht ist es sehr unbeständig.

$C_8H_5O_3NBa + 3aq$. Ber. Ba 38.42, $H_2O$ 15.26.
Gef. » 38.38, » 15.30.

Spaltung des Methyloxycumarazins. Die Festigkeit der C : N-Bindung macht es ziemlich schwer, das Condensationsproduct in seine Componenten zu spalten. 3 g Methyloxycumarazin werden mit 6 ccm Kalilauge (1 : 2) ungefähr 5 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Ammoniak. Die alkalische Lösung wird verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fällt ein rother stickstofffreier Körper aus, der abfiltrirt wird. Das Filtrat wird eingedampft und der feste Rückstand auf das Vorhandensein eines Acetates geprüft. Sowohl die Kakodylschmelze, wie das Erwärmen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure liessen durch ihren äusserst charakteristischen Geruch das Vorhandensein von Kaliumacetat erkennen. Das oben erwähnte Spaltungsproduct wurde aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt.

$C_{14}H_{10}O_3$. Ber. C 74.34, H 4.42.
Gef. » 74.51, » 4.53.

Der Analyse zu Folge, wie den Eigenschaften des Körpers nach, schien hier ein condensirter Salicylaldehyd vorzuliegen. Einen solchen hatten Schiff[1]) und Bourquin[2]) bereits aus Salicylaldehyd dargestellt. Zum Vergleich mit dem Spaltungsproduct wurde derselbe nach den Angaben von Bourquin dargestellt. Beide Körper erwiesen sich als identisch sowohl in ihrer Löslichkeit, ihrer Farbenreaction in Natronlauge, als durch das gelb gefärbte Acetylderivat. Die Reaction beim Verseifen mit starkem Alkali ist also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_9H_9O_2N + 3\,H_2O = C_{14}H_{10}O_3 + 2\,CH_3 . CO_2H + 2\,NH_3.$$

Verschmilzt man das Methyloxycumarazin mit der dreifachen Menge Kali und etwas Wasser in einem offenen Tiegel, so entwickelt sich lebhaft Ammoniak. Nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser und Ansäuern fällt ein krystallinischer Niederschlag aus. Es ist dies eine Säure, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, sich durch ihren Schmelzpunkt (155°) und die charakteristische blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid als Salicylsäure erwies.

Eine quantitative Bestimmung des im Molekül enthaltenen Salicylsäurerestes ergab:

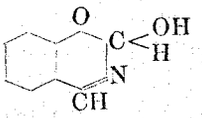
3.2550 g Methyloxycumarazin gaben 3.6324 g Salicylsäure statt 2.7498 g der Theorie nach.

Condensationsversuch von Salicylaldehydäthyläther mit Acetamid. Die Condensation wurde unter denselben Bedingungen wie beim Salicylaldehyd vorgenommen. Selbst nach bedeutend

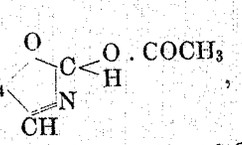
[1]) H. Schiff, Ann. d. Chem. **163**, 333.
[2]) Bourquin, diese Berichte **27**, 502.

längerem Erhitzen des Aethers mit Natriumacetat und Acetamid konnten nur die unveränderten Ausgangsmaterialien wiedergewonnen werden.

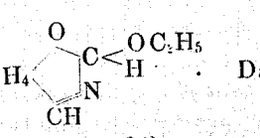
Condensation von Salicylaldehyd mit Formamid und Benzamid.

Oxycumarazin,  . In ganz analoger Weise wie das Methyloxycumarazin aus Salicylaldehyd und Formamid dargestellt. Gelbes amorphes Pulver. In auffallendem Gegensatz zum Methyloxycumarazin löst sich dieses Condensationsproduct leicht in Alkohol und Eisessig[1]). Löslich in Alkali, unlöslich in Alkalicarbonaten. Schmp. 98°.

$C_8H_7O_2N$. Ber. C 64.44, H 4.70, N 9.39.
Gef. » 64.52, » 5.01, » 9.24.

Acetoxycumarazin,  , gelblichweisses, amorphes Pulver, löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Unlöslich in Alkali. Schmp. 203°.

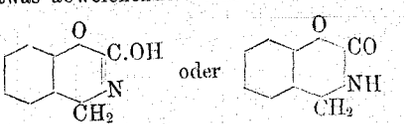
$C_{10}H_9O_3N$. Ber. C 62.82, H 4.71, N 7.33.
Gef. » 63.01, » 4.97, » 7.15.

Aethoxycumarazin,  . Dargestellt durch Einwirkung von Aethyljodid und Alkali auf Oxycumarazin. Gelbliches Pulver, löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Bei 210° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. C 67.80, H 6.21, N 7.91.
Gef. » 67.89, » 6.35, » 8.02.

---

[1]) Es scheint nicht unmöglich, dass die Löslichkeit des Formamidproductes durch eine etwas abweichende Form

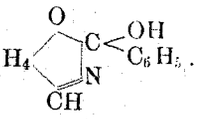


bedingt ist, indem dem einen Wasserstoffatom eine gewisse Labilität eigen ist

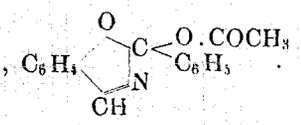
Die Oxydation des Oxycumarazins führt zu demselben Lacton, wie es bereits aus dem Methyloxycumarazin erhalten worden war.

$C_8H_5O_2N$. Ber. C 65.30, H 3.40.
Gef. » 65.36, » 3.55.

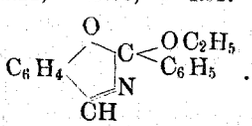
Die Condensation von Benzamid mit Salicylaldehyd, sowie die Darstellung der Derivate des neuen Condensationsproductes wurden in ganz analoger Weise ausgeführt.

Phenyloxycumarazin,  . Gelbes, amorphes Pulver, in allen Lösungsmitteln unlöslich; löslich in Alkali, unlöslich in Sodalösung.

$C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. C 74.66, H 4.89, N 6.20.
Gef. » 74.68, » 5.02, » 6.25.

Phenylacetoxycumarazin,  . Schneeweisses, amorphes Pulver, leicht löslich in Eisessig, Essigester, Chloroform, löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Alkali. Schmp. 211—212°.

$C_{16}H_{13}O_3N$. Ber. C 71.91, H 4.87, N 5.24.
Gef. » 72.22, » 5.06, » 4.92.

Phenyläthoxycumarazin,  . Gelblichweisses, amorphes Pulver, löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff. Bei 200° zersetzt sich der Aether, ohne zu schmelzen.

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.90, H 5.93, N 5.53.
Gef. » 76.01, » 4.21, » 5.70.

Beim Phenyloxycumarazin wurde die Verseifung mit starkem Alkali im Rohr noch einmal ausgeführt, weil hierbei das abgespaltene Acyl quantitativ bestimmt werden konnte. Ganz besonders günstig hierfür war, dass sich die Phenylverbindung leichter spalten lässt, als die entsprechende Methylverbindung. Der Versuch wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie bereits beim Methyloxycumarazin angegeben wurde. Nach dem Erhitzen wurde die alkalische Lösung verdünnt, angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Das Filtrat wurde darauf ausgeäthert und zu dieser ätherischen Lösung der eben erwähnte Niederschlag gegeben. Da nur die Benzoësäure in Lösung geht, kann man von dem condensirten Salicylaldehyd ab-

filtriren. Der nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibende Rückstand wurde zur Gewichtsconstanz getrocknet und gewogen.

Auf diese Weise wurden aus 3.10 g Phenyloxycumarazin 1.43 g Benzoësäure erhalten, statt 1.60 g, welche theoretisch verlangt waren.

Organisch-chemisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

## 264. C. Beitler: Ueber das Chloroproteïnochrom.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Institutes für experimentelle Medicin in Petersburg.]

(Eingegangen am 23. Juni.)

Unter diesem Namen werde ich in Folgendem einen rothen Farbstoff beschreiben, der durch Zusatz von Chlorwasser zu den Producten der pankreatischen Eiweissverdauung entsteht und schon von Gmelin beobachtet wurde. Gleich wie nach Chlor- so auch nach Brom-Zusatz zu der Verdauungsflüssigkeit entstehen im Wasser unlösliche, roth oder violet gefärbte Substitutionsproducte, die schon von verschiedenen Autoren, jedoch ohne sonderlichen Erfolg, untersucht wurden. Stadelmann[1]), der namentlich das Bromproduct untersuchte, bezeichnet die bis jetzt nicht isolirte Muttersubstanz des Farbstoffes mit dem Namen Proteïnochromogen und das Bromproduct als Proteïnochrom.

Die Untersuchung dieser Substanzen wurde vor einigen Jahren von M. Nencki[2]) wieder aufgenommen, welcher zeigte, dass nach Bromzusatz zu der Verdauungsflüssigkeit zum mindesten zwei verschiedene Körper gebildet werden, von denen derjenige, der in geringerer Menge entsteht, sich durch einen hohen Bromgehalt (27 pCt.) und geringen Schwefelgehalt (0.5 pCt.) auszeichnet, während der andere braune Körper weniger Brom (20.5 pCt.), dagegen bedeutend mehr Schwefel (2.2 pCt.) enthält. Da die Isolirung des Proteïnochromogens, sowie die Reindarstellung der Bromsubstitutionsproducte nicht gelang, und mit Rücksicht darauf, dass das Proteïnochromogen allem Anscheine nach die Muttersubstanz der verschiedenen thierischen Pigmente ist, und es sehr wünschenswerth war, die Natur und Zusammensetzung dieser Substanz zu erforschen, so habe ich auf Vorschlag von Professor Nencki und mit dessen gütiger Unterstützung die Einwirkung von Chlor und Jod auf das Proteïnochro-

[1]) Zeitschr. f. Biologie 27, 491 (1890). [2]) Diese Berichte 28, 560 (1895).

mogen näher studirt; die bis jetzt erhaltenen Resultate bilden den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung.

Um möglichst wenig einfach gelöstes Eiweiss zu haben, hat Nencki das Pankreas ohne jeden Fibrinzusatz der Selbstverdauung überlassen. Quantitative Bestimmungen zeigten mir aber, dass bei Fibrinzusatz ca. 20 pCt. des rothen Chlorproductes mehr gebildet werden. Ich habe daher auf 1.5 kg zerkleinertes, von Fett und Bindegewebe sorgfältig befreites Ochsenpankreas noch 750 g weiss gewaschenes Fibrin zugesetzt, das Ganze mit 5 L Wasser übergossen und bei Zimmertemperatur drei Tage lang unter häufigem Umschwenken der Selbstverdauung überlassen. Um die Fäulniss auszuschliessen, wurden auf je 1 kg der Mischung 15 g Chloroform zugesetzt. Die Verdauungsflüssigkeit wurde hierauf durch Tuch colirt, bis zur Coagulation des Eiweisses auf dem Wasserbade erhitzt, vom geronnenen Eiweiss abfiltrirt und weiter auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingeengt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Tyrosin und Leucin durch Filtration befreit und zuerst mit Petroläther, dann mit reinem Aether, um die darin löslichen Stoffe zu entfernen, geschüttelt.

Das Proteïnochromogen aus der Verdauungsflüssigkeit zu isoliren, gelang uns nicht. Im Gegensatz zu den Angaben früherer Autoren konnte ich constatiren, dass das Proteïnochromogen durch Tannin, Sublimat, salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd und Millon'sches Reagens nicht gefällt, wohl aber von den letztgenannten drei Reagentien zersetzt wird. Ebenso wenig wird das Proteïnochromogen durch Jodkalium-Quecksilberjodid, Jodkalium-Wismuthjodid, basisches Wismuthnitrat, Ferrocyankalium, Magnesiumsulfat, Platinchlorid, Kupfersulfat, Pikrinsäure oder Silbernitrat gefällt. Entgegen der Angabe von Krukenberg, dass das Proteïnochromogen durch Silbernitrat vollkommen gefällt wird, fand ich, dass das Silbernitrat allerdings schon in der Kälte reducirt wird, doch nach Entfernen des reducirten Silbers durch Filtration, wie auch des überschüssigen Silbernitrats durch Chlornatrium, das Proteïnochromogen durch Chlorwasser, anscheinend in unveränderter Menge, im Filtrate nachweisbar sei. Goldchlorid wird ebenfalls durch die Flüssigkeit reducirt.

Das einzige bis jetzt bekannte Fällungsmittel des Proteïnochromogens ist die Phosphorwolframsäure in salzsaurer oder essigsaurer Lösung. Aus dem Niederschlage jedoch gelingt es nicht nach sehr langem Auswaschen das Proteïnochromogen zu isoliren. In verschiedenen Versuchen, bei welchen ich die Albumosen, Peptone und Xanthinkörper durch Tannin-, Bleiacetat- und Sublimat-Fällungen möglichst entfernt hatte, wurde das Filtrat, nach Entfernung des überschüssigen Bleis resp. Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff, mit Phosphorwolframsäure gefällt und der Niederschlag tagelang mit 2-procentiger

Essigsäure ausgewaschen. Dieser Niederschlag, durch Bleiacetat oder Barythydrat zerlegt und nach Entfernung des letzteren im Vacuum verdunstet, ergab einen syrupartigen Rückstand, der zwar mit Chlor- resp. Brom-Wasser den rothvioletten Niederschlag, allerdings in viel geringerer Menge, als die ursprüngliche Lösung, gab, daneben aber auch die Biuretreaction zeigte und von Neuem mit Tannin und Sublimat Niederschläge erzeugte — ein Zeichen, dass wir es hier mit keiner einheitlichen Substanz zu thun haben. Mit Rücksicht hierauf und auf Grund der weiter unten mitzutheilenden Analysen des Chlorsubstitutionsproductes nach vorausgegangener Fällung der Proteïnochromogenlösung mit Blei- oder Quecksilber-Salzen halte ich dafür, dass schon in der Kälte durch diese Metallsalze das Proteïnochromogen theilweise zersetzt wird. Es gelang uns aber nach zwei verschiedenen Methoden, das Chloroproteïnochrom von gleicher elementarer Zusammensetzung zu erhalten, welcher Umstand dafür spricht, dass die erhaltenen Zahlen der wahren Zusammensetzung des Chloroproteïnochroms entsprechen.

Die eine der beiden Methoden ist folgende: Die pankreatische Verdauungsflüssigkeit wird nach dreitägigem Stehen, ohne dass vorher gelöstes Eiweiss entfernt wurde, der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen. Das mit Chlorwasser bis zur Ausfällung versetzte Dialysat wird 24 Stunden stehen gelassen, weil das Chloroproteïnochrom sich erst allmählich ausscheidet. Der rothviolette Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Biuretreaction und keine Trübung mit Silbernitrat mehr giebt. Zum Schluss wird der Niederschlag mit Aether gewaschen, dann vorsichtig vom Filter abgehoben und im Vacuo über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Analysen zweier, von verschiedener Darstellung herrührender Präparate ergaben folgende übereinstimmende Zahlen:

| | Präparat I | Präparat II | |
|---|---|---|---|
| C | 52.09 pCt. | 52.12 und | 52.20 pCt. |
| H | 5.22 » | 5.34 » | 5.37 » |
| N | 13.50 » | 13.32 » | 13.40 » |
| Cl | 4.86 » | 4.65 | — |
| S | 1.21 » | — | — |

Beide Präparate, auf Platinblech verbrannt, erwiesen sich aschefrei.

Nach der zweiten Methode wurde die pankreatische Flüssigkeit durch Erhitzen auf dem Wasserbade enteiweisst, heiss filtrirt und nach dem Erkalten mit Chlorwasser versetzt. Die Fällung des Chlorproductes bewerkstelligte ich hier in zwei Fractionen, indem ich die Lösung des Proteïnochromogens mit nicht genügender Menge des Chlorwassers versetzte, den abgeschiedenen rothen Niederschlag abfiltrirte und im Filtrate davon durch weiteren Chlorzusatz das Chloro-

proteïnochrom vollständig ausfällte. Die Reinigung der beiden Präparate geschah wie oben. Sie waren beide aschefrei und gaben bei der Verbrennung folgende Zahlen:

| Fraction I | | | Fraction II (die Verdauungsflüssigkeit bis zur vollständigen Fällung mit Chlorwasser versetzt) |
|---|---|---|---|
| C | 52.12 und | 52.22 pCt. | C 52.45 pCt. |
| H | 5.43 » | 5.47 » | H 5.54 » |
| N | 13.65 | — | N 13.66 » |
| Cl | 4.73 » | 4.58 » | Cl 4.59 » |
| S | 1.24 | — | S 1.41 » |

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Verdauungsflüssigkeit, mit Chlorwasser versetzt, färbt sich fuchsinroth; bald entsteht eine Trübung, und der Körper scheidet sich allmählich in rothvioletten Flocken ab. Ein geringer Ueberschuss von Chlorwasser schadet nicht. Erst bei stärkerem Gehalt an Chlor wird die Farbe missfarbig-braun. Der abgeschiedene Farbstoff ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Essigester, leichter löslich in 50-procentigem Alkohol, dagegen unlöslich in Chloroform. Wie weiter unten gezeigt wird, wird das Chloroproteïnochrom schon durch Kochen mit Alkohol oder Essigester zersetzt.

Die schön rothen Lösungen in verdünntem Alkohol fluoresciren kupferfarbig; bei längerem Stehen nimmt die Lösung einen Stich in's Violette an und fluorescirt mehr grünlich. Die frisch bereitete rothe Lösung zeigt ähnlich wie das von Nencki analysirte Bromproduct ein Absorptionsband im grünen Theil des Spectrums. Ich habe die Lage der Absorptionsbänder des Brom- und des Chlor-Productes genauer zu bestimmen gesucht und folgendes Resultat erhalten: Das Bromproduct, in Alkohol gelöst, zeigt ein ziemlich verwaschenes Band der Wellenlänge von 582—484 Millionstel mm mit einer Maximalabsorption von 571—532 mm. Durch Zusatz von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung wird das Band etwas schärfer, der Wellenlänge 571—544 entsprechend. In verdünnter Natronlauge ist die Farbe des Bromproductes verhältnissmässig recht lange beständig und zeigt ein scharfes Band zwischen 576—551. Die alkoholische Lösung des Chlorproductes, von annähernd gleicher Farbenintensität, zeigte ein Absorptionsband zwischen der Wellenlänge 576—484. Nach Zusatz von etwas Salzsäure wurde das Band schmäler, zwischen der Wellenlänge 544—528. Die alkoholische Lösung, mit etwas Aether versetzt, zeigte zwei Absorptionsstreifen: der eine von 576—564, der zweite von 522—509. Die anfangs schön rothe Lösung des Chlorproductes in verdünnter Natronlauge wird rasch braun und zeigt ein ziemlich scharfes Band zwischen 576—544 Millionstel mm.

In Alkalien ist das Chlorproteïnochrom leicht löslich, doch geht die anfangs schön roth-violette Farbe in wenigen Minuten in eine bräunliche über. In saurer Lösung, selbst in der Wärme, ist dagegen dieser Farbstoff, wie weiter unten gezeigt wird, recht beständig.

Unter der Annahme, dass das von mir analysirte Product ein wirklich einheitliches ist und Schwefel in seinem Molekül enthält, ist die einfachste aus den analytischen Zahlen berechnete Formel: $C_{96}H_{116}Cl_3N_{21}O_{31}S$, welche verlangt:

| Theorie | | im Mittel erhalten | |
|---|---|---|---|
| C | 52.44 pCt. | C | 52.20 pC. |
| H | 5.28 » | H | 5.40 » |
| Cl | 4.83 » | Cl | 4.74 » |
| N | 13.38 » | N | 13.50 » |
| S | 1.45 » | S | 1.19 » |

Das Product chlorfrei berechnet, also das freie Proteïnochromogen, würde dann die Zusammensetzung $C_{96}H_{119}O_{31}N_{21}S$ haben, welche Formel: Procente C 55.04, H 5.68, N 14.04, S 1.52 und O 23.72 verlangt.

Das hohe Molekulargewicht der Substanz legte den Gedanken nahe, dass das von mir analysirte Product vielleicht eine Verbindung von einem Eiweissstoffe mit einer Chromogengruppe von einer einfachen Zusammensetzung ist. Ich suchte daher das Proteïnchromogen durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in seine Componenten zu spalten, doch erwies sich auffallenderweise diese Verbindung Säuren gegenüber als recht beständig. Ich versetzte die enteiweisste Verdauungsflüssigkeit mit so viel Salzsäure, dass die Lösung 5 pCt. ClH enthielt und kochte sie eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wurde die etwas trübe Lösung filtrirt, anfangs mit Natriumcarbonat, zuletzt mit Natriumacetat neutralisirt und mit Chlorwasser wie üblich gefällt. Dem Anscheine nach war die Ausbeute an Farbstoff nicht viel geringer, und die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab eine nur wenig verschiedene procentische Zusammensetzung. Gefunden Procente: C 53.38, H 5.12, N 13.60, Cl 4.16, S 1.42 und 1.35.

Dieses Resultat ist um so bemerkenswerther, als allem Anscheine nach durch Metallsalze schon in der Kälte die schwefelhaltige Gruppe vom Proteïnchromogen abgespalten wird. Ich habe wiederholt in Präparaten, die nach vorausgegangener Fällung der Verdauungsflüssigkeit mit Sublimat oder Bleiacetat dargestellt wurden, nur Spuren von Schwefel gefunden. Dabei war aber die übrige procentische Zusammensetzung des Chlorproductes nicht constant. So ergab ein Präparat, das anfangs mit Tannin, hierauf mit Bleiacetat und nach Entfernen des Letzteren mit Schwefelwasserstoff, mit Chlorwasser gefällt wurde,

folgende Zusammensetzung: Procente C 47.16, H 4.35, N 13.60, Cl 8.56, S 0.11. Ein Präparat von einer folgenden Darstellung ergab aber: Procente C 47.54, H 4.45, N 13.32, Cl 4.80, S 0.28.

Ich versuchte das aus der dialysirten Verdauungsflüssigkeit erhaltene Chloroproteïnochrom aus Alkohol oder Essigester umzukrystallisiren. In diesen beiden Flüssigkeiten ist der Farbstoff anfangs mit schön rother Farbe, wenn auch nur wenig, selbst in der Wärme, löslich. Beim fortgesetzten Auskochen haben die späteren Auszüge schon einen bräunlichen Stich, und der Farbstoff wird weniger löslich, bis schliesslich ein schwarzes, in Alkohol fast unlösliches Pulver hinterbleibt. Längeres Kochen mit diesem Lösungsmittel zersetzt also den Farbstoff, was auch die Elementaranalyse der gelösten Fraction bestätigt. Die Lösung der Farbstoffes in Essigester wurde auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand im Vacuum getrocknet. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab darin Procente: C 59.55 und H 5.44. Ein anderes, auf gleiche Weise mit Alkohol bereitetes Präparat ergab Procente: C 54.66 und H 5.05, Zahlen, welche bedeutend unter einander und auch von der procentischen Zusammensetzung des unveränderten Farbstoffes differiren.

Da die Isolirung des Proteïnochromogens mir nicht gelang, suchte ich durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Chloroproteïnochrom ein chlorfreies Product zu erhalten. Schüttelt man die in 50-proc. Alkohol gelöste Substanz mit Silberoxyd, so wird die Flüssigkeit bald entfärbt und das Filtrat erweist sich als chlorfrei. Auch in Wasser suspendirtes Chloroproteïnochrom, mit Silberoxyd geschüttelt, verliert das Chlor. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die filtrirte Lösung wurde das gelöste Silber entfernt und das Filtrat davon in einem Vacuumapparate bei 23—25° verdunstet. An den Wänden des Vacuumapparates schied sich noch etwas Silber ab. Die concentrirte Lösung wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und der syrupöse Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. In Alkohol war der Rückstand kaum löslich und hinterblieb als eine krystallinische, alkalisch reagirende Masse, die mit Salzsäure und Platinchlorid gut krystallisirende Salze gab. Die Krystalle erwiesen sich als stickstoff- und schwefel-haltig. Leider reichte die erhaltene Menge für Analysen nicht aus. Wir werden den Versuch in grösserem Maassstabe wiederholen und hoffentlich den Körper in genügender Menge erhalten. Erwähnen möchte ich noch, dass, gleich wie Prof. Nencki für das Bromproduct gefunden, auch das Chloroproteïnochrom mit Kali geschmolzen ausser Pyrrol noch Skatol und Indol liefert.

Es ist zweckmässig für die weitere Untersuchung, die bisherigen Resultate über den Gmelin'schen Körper zusammenzustellen. Sie lassen sich folgendermaassen formuliren:

1. Im Eiweissmolekül ist eine complexe chromogene Gruppe enthalten, welche bei der Pankreasverdauung losgelöst wird und durch Chlorwasser in Form eines rothen Chlorsubstitutionsproductes abgeschieden werden kann.

2. Dieses Product — das Chloroproteïnochrom — dessen aus den Analysen ermittelte Zusammensetzung der Formel $C_{96}H_{116}Cl_3N_{21}O_{31}S$ entspricht, wird durch Alkalien und Metallsalze schon in der Kälte, sowie durch Kochen mit Alkohol oder Essigester zersetzt, wobei verschiedene, nicht näher charakterisirte Spaltungsproducte entstehen.

3. Das Proteïnochromogen, dessen Zusammensetzung annähernd durch die Formel $C_{96}H_{119}O_{31}N_{21}S$ ausgedrückt werden kann und das sich, im Vergleich zu den Eiweissstoffen, durch einen höheren Kohlenstoff- und einen niedrigeren Stickstoff-, namentlich aber Wasserstoff-Gehalt von ihnen unterscheidet, ist ein ebenfalls sehr leicht zersetzbarer Körper, der aber durch Membranen diffundirt und aus der wässrigen Lösung nicht durch Metallsalze und nur durch Phosphorwolframsäure gefällt wird. Durch Zerlegung der Phosphorwolframsäureverbindung kann das Proteïnochromogen nicht wieder zurückerhalten werden.

---

## 265. A. Fock: Ueber die Molekulargewichtsbestimmung fester Körper.

(Eine 2. Erwiderung an Hrn. Isidor Traube.)

(Eingegangen am 6. Juni.)

In einer als »Erwiderung« bezeichneten Notiz[1]) bekämpft Hr. I. Traube eine Reihe von Anschauungen und Vorstellungen, welche mir zugeschrieben bezw. bei mir vorausgesetzt werden, und zwar in möglichst unbestimmter Form, z. Th. sogar nur möglicherweise. Würde ich dieselben gehegt oder vertreten haben, so müsste ich seine Kritik in manchen Punkten als zutreffend hinnehmen. Es handelt sich indessen überall nur um von Hrn. I. Traube selbst auf Grund von Missverständnissen construirte Auffassungen und Widersprüche.

So wird z. B. angenommen, dass nach meiner Ansicht die Molekulargewichte (sämmtlicher) fester Stoffe unimolekular sind. Dann resultirt natürlich ein Widerspruch mit dem, was man auf anderem Wege über die Molekulargrösse einzelner Körper schliessen muss, so z. B. bei der Essigsäure und einigen der sich ähnlich, d. i. associirend, verhaltenden Substanzen. In der Zusammenfassung der Resultate

[1]) Diese Berichte 31, 1081.

meiner Arbeit[1]) heisst es aber wörtlich: »Die Krystallmoleküle der einfachen chemischen Körper sind — soweit die Untersuchungen reichen — allgemein mit den normalen chemischen Molekülen identisch«. Die Einschränkung, welche in den Worten zwischen den Bindestrichen liegt, hat Hr. I. Traube eben nicht genügend beachtet. Hierzu kommt aber noch, dass nach dem Wesen der von mir angewandten Methode, das directe Resultat immer nur dahin gehen kann: Die Molekulargrösse in der festen Lösung ist gleich derjenigen in der flüssigen Lösung oder x mal grösser bezw. kleiner. Die Methode ist also eine relative und die eindeutige Feststellung der Molekulargrösse im flüssigem Zustande eine unerlässliche Vorbedingung. Schon der letztere Umstand allein, d. i. eine nähere Kenntniss der Methode, hätte das Missverständniss ausschliessen sollen.

Was sodann die Volumveränderung anbetrifft, welche bei der Krystallisation der Flüssigkeiten zumeist — nicht immer — eintritt, so hatte ich meine Ansicht präcise in die Worte zusammengefasst: »Jedenfalls erscheinen wohl hiernach die I. Traube'schen Deductionen« (hinsichtlich der Molekulargröfse krystallisirter Körper) »so lange der durch die regelmässige Anordnung« (der Moleküle in den Krystallen) »bedingte Factor keine Berücksichtigung gefunden als bedenklich und unzulässig«. Die Möglichkeit der Annahme, ich hegte die Ansicht, für jene Volumverminderung könnten andere Factoren überhaupt nicht bezw. niemals in Betracht kommen, sollte hiernach auch wohl ausgeschlossen sein. Trotzdem wird so discutirt, als könnte sie vorliegen und so manches »wohl nicht bedacht[2]) worden sein«.

Eine vollständige Aufdeckung und Berichtigung der in der Erwiderung des Hrn. I. Traube befindlichen Missverständnisse etc., müsste sich nothwendig umfangreich gestalten. Das Angeführte dürfte aber genügen, um darzuthun, dass eine Weiterführung der von Hrn. I. Traube begonnenen Polemik nicht im Interesse der Wissenschaft liegt. Dementsprechend halte ich mich auch für berechtigt — und zwar aus rein sachlichen Gründen — hier von einer weiteren Discussion abzusehen.

[1]) Zeitschr. f. Krystallographie **28**, 412 (1897).
[2]) Diese Berichte **31**, 507.

## 266. W. B. Davidson und A. Hantzsch: Physikochemische Untersuchungen über Diazoniumsalze, Diazoniumhydrat und normale Diazotate.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die Diazoniumsalze sind zu Folge früherer Untersuchungen[1]) vielfach die Analoga der entsprechenden Ammonium- bezw. Kalium-Salze: Diazonium-Nitrate und -Chloride reagiren neutral und sind ebenso weitgehend elektrolytisch und garnicht hydrolytisch dissociirt, wie Kaliumnitrat oder Ammoniumchlorid; Diazoniumcarbonate sind wasserlöslich und von stark alkalischer Reaction, wie Alkalicarbonate; Diazoniumdoppelsalze existiren von demselben Typus und ähnlichen Eigenschaften, wie die entsprechenden Alkalidoppelsalze (Platin-Quecksilber-Kobaltnitrit-Doppelsalze u. s. w.); besonders ist das Diazonium-Silbercyanid dem Kaliumsilbercyanid vollkommen an die Seite zu stellen[2]). Die Diazoniumtrihaloïde entsprechen dem Kaliumtrijodid und besonders den Cäsium- und Tetramethylammonium-Trihaloïden[3]).

Diese Analogie ist von uns noch weiter entwickelt worden. Diazoniumhaloïde erweisen sich in alkoholischer Lösung gleichweit dissociirt, wie die in Alkohol löslichen Alkalihaloïde. Ferner erfahren Diazoniumhaloïde in wässriger Lösung durch die zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren den gleichen, sehr geringen Rückgang der Dissociation wie Alkalihaloïde; die von dem Einen von uns entdeckten sauren Diazoniumchloride ($R.N_2Cl + HCl$) bezw. ($3R.N_2Cl + HCl$)[4]) existiren also nur in festem Zustand, nicht aber in Lösung.

Aus den nur theilweise bei 25°, meist aber wegen Zersetzlichkeit nur bei tieferen Temperaturen und namentlich bei 0° ausführbaren Leitfähigkeitsbestimmungen der Diazoniumsalze sind deren Temperaturcoëfficienten (z. Th. auch von Dr. W. Semple) bestimmt worden. Dieselben entsprechen vollständig der Arrhenius'schen Regel[5]) für Neutralsalze: die weniger gut leitenden Diazoniumsalze besitzen höhere Temperaturcoëfficienten, als die etwas besser leitenden Natriumsalze und namentlich, als die erheblich besser leitenden Kaliumsalze. Die theils direct bestimmten, theils extrapolirten Leitfähigkeiten der Diazoniumsalze zeigen ferner auch bei 25°, dass ihre molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung genau so stark wächst, wie die der Kalium- und Ammonium-Salze ($\mu_{1024} - \mu_{32}$ beträgt für Chloride und Nitrate rund = 10).

Elektrochemisches Verhalten (Wanderungsgeschwindigkeit) der Diazoniumionen. Dass das Diazonium wegen des

[1]) Diese Berichte 28, 1734. [2]) Diese Berichte 30, 2529.
[3]) Diese Berichte 28, 2754. [4]) Diese Berichte 30, 1153.
[5]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 100.

Fehlens aller Ammoniumwasserstoffatome als ein vollständig substituirtes Ammonium den quaternären Ammoniumionen nahe steht, wurde chemisch bereits früher dadurch dargethan, dass seine Salze nicht denen des Phenylammoniums (Anilins), sondern denen des Phenyltrimethylammoniums näher stehen. Dasselbe kommt noch deutlicher physikalisch zum Ausdruck durch die theils von W. Semple, theils von uns bestimmten Wanderungsgeschwindigkeiten der Diazoniumionen. Die Ionenbeweglichkeit des einfachen, nicht substituirten Diazoniums beträgt nach den später folgenden Rechnungen bei 25° $a' = 45.7$. Bemerkenswerth ist nun diese Grösse im Vergleich mit der Beweglichkeit anderer Kationen, die bekanntlich nach Bredig[1]) erstens von der Atomzahl und zweitens von dem Substitutionsgrade der Ammoniumionen abhängt. Am nächsten steht dem Diazonium mit 13 Atomen und der Ionenbeweglichkeit $a' = 45.7$ das Pyridinmethylium mit 15 Atomen und $a' = 44.3$, dann das Tetramethylammonium mit 17 Atomen und $a' = 43.6$[2]). Alle diese vollständig substituirten Ammoniumionen wandern also ziemlich gleich schnell, jedoch mit zunehmender Atomzahl doch etwas langsamer. Besonders hervorzuheben ist aber der grosse Unterschied zwischen dem Phenyldiazonium $C_6H_5.\overset{V}{N}:\overset{III}{N}$ und dem Phenylammonium $C_6H_5.\overset{V}{N}H_3$, dem Ion der Anilinsalze. Denn da nach Bredig durch den Eintritt von N an Stelle von 3 H sich die Ionenbeweglichkeit $a'$ für Diazonium aus Anilinium zu 35 bis höchstens 37 berechnen sollte, während sie thatsächlich rund 10 Einheiten mehr beträgt, so ist diese viel grössere Beweglichkeit des Diazoniumions nur dadurch zu erklären, dass das Diazonium den quaternären Ammoniumionen in Folge Fehlens aller substituirbaren Wasserstoffatome ähnlich geworden ist. Quaternäre Ammoniumionen unterscheiden sich nämlich nach Bredig von den isomeren Ionen niedrigeren Substitutionsgrades durch ihre viel grössere Wanderungsgeschwindigkeit.

Das Diazonium ist also statisch und auch besonders hinsichtlich seines elektrischen Verhaltens ein echtes, normales, vollständig substituirtes Ammonium, wie dies durch die Formel $C_6H_5\diagdown N \equiv N$ wiedergegeben wird.

Die neu entdeckte Diazoniumhydratlösung ($C_6H_5.N_2.OH$, $nH_2O$), deren allgemeine Eigenschaften bereits beschrieben wurden[3]), gestattete aber auch die genaue Untersuchung der Stärke dieser Base und ihres Verhaltens zu Alkalien, wobei sich die mit der Menge des Alkalis

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 289.
[2]) Diese Berichte 28, 1740 steht in Folge eines Druckfehlers 34.6 statt 43.6.
[3]) Diese Berichte 30, 340.

fortschreitende Isomerisation von Diazoniumhydrat zu normalen = Syn-Diazotaten quantitativ verfolgen liess.

Die Leitfähigkeit des Diazoniumhydrats konnte gleich der der meisten Diazoniumsalze wegen der grossen Zersetzlichkeit ebenfalls nur bei 0° bestimmt werden. Die Berechnung der Affinitätsconstante bei 0° setzte die Kenntniss von $\mu\infty$ für Diazonium und Hydroxyl bei 0°, und letzterer Werth wieder die bisher noch nicht bestimmten Grössen für Na und einige andere Ionen bei 0° voraus. Die im speciellen Theil angeführten Versuche und Rechnungen ergaben folgende Wanderungsgeschwindigkeiten bei 0°:

$$Cl = 38.8,\ K = 39.0,\ Na = 26.3.$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls bei 0° ergiebt sich zu $OH' = 116$. Diese Zahl ist zwar wegen der bekannten grossen Schwierigkeit, die Leitfähigkeit der Alkalihydrate bei grösseren Verdünnungen exact zu bestimmen, nur ein Annäherungswerth, und eher zu klein als zu gross; doch ist er sicher genauer, als der bisher für $OH'$ bei 25° zumeist angenommene Werth $a' = 167$, der nachweislich, wie Bredig selbst erklärt hat, zu klein ist und, wie unten ausgeführt werden wird, durch $a' = 196$ bei 25° zu ersetzen ist.

Dadurch werden die von Bredig berechneten Affinitätsconstanten der Basen reichlich 20 pCt. kleiner und erfordern eine Correctur, die beim Vergleich des Diazoniumhydrats mit anderen Stickstoffbasen bereits berücksichtigt worden ist.

Zweitens ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums bei 0° zu $C_6H_5N_2' = 23.7$ bestimmt worden. Hieraus ergab sich endlich die Affinitätsconstante des Diazoniumhydrats bei 0°, wenigstens approximativ, zu 0.123. Ferner ergab sich durch Vergleich mit den von Bredig bestimmten, nach obigen Angaben bereits corrigirten Affinitätsconstanten anderer Basen:

Diazoniumhydrat ist fast 70-mal so stark wie Ammoniumhydrat und sogar noch etwas stärker als Piperidiniumhydrat; Diazoniumhydrat steht somit bis auf Weiteres an der Spitze der nach Bredig's Eintheilung zweitstärksten Basen, der sogenannten Ammoniakgruppe. Immerhin wird es trotzdem von den stärksten Basen der ersten Gruppe, den Alkali- und Tetraalkylammonium-Hydraten, sicher sehr erheblich übertroffen.

Man könnte nur gegen die ausschliessliche Ableitung der Stärke des Diazoniumhydrats aus der Leitfähigkeit Folgendes einwenden: dass die Leitfähigkeit nicht den Ionen $C_6H_5N_2 + OH$ zukäme, sondern vielleicht auch den Ionen $C_6H_5N_2 + C_6H_5N_2O$; mit anderen Worten, dass die aus $(C_6H_5N_2Cl + AgOH)$ erhaltene Lösung nicht Diazoniumhydrat, sondern das Salz Diazonium-(Syn)-Diazotat,

$$C_6H_5 . N . O . N : N . C_6H_5,$$
$$\qquad\qquad N$$

enthalte, das vielleicht nur in geringem Betrag hydrolytisch zerfallen sei. Auch dieser Einwand ist widerlegt worden und zwar durch Bestimmung der

Verseifungsgeschwindigkeit des Diazoniumhydrats,

wobei freilich wegen der Unbeständigkeit der Base recht erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren und auch wegen unvermeidlicher Fehlerquellen nur ein Annäherungswerth erzielt wurde. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Diazoniumhydrats bei 0° und v 128 ist etwas weniger, als halb so gross wie die des Natriumhydrats unter gleichen Bedingungen. Zu Folge der im experimentellen Theil mitzutheilenden Berechnung ergiebt sich daraus die Concentration der Hydroxylionen in der Hydratlösung $C_6H_5N_2OH$ bei v 128 zu etwa 43 pCt.; andererseits berechnet sich aus der Leitfähigkeit die Concentration der Hydroxylionen bei v 128 und 0° unter Benutzung der Werthe $(OH)' = 116$ und $(C_6H_5N_2)' = 23.7$ zu 33 pCt. Wenn der erstere Werth (43 pCt.) nicht unerheblich grösser ist als der letztere (33 pCt.), so rührt das, wie ebenfalls gezeigt werden wird, davon her, dass die aus der Zersetzlichkeit des Diazoniumhydrats hervorgehenden, unvermeidlichen und recht beträchtlichen Fehlerquellen den wahren Werth der Verseifungsgeschwindigkeit erheblich vergrössern, den wahren Werth der Leitfähigkeit aber etwas vermindern müssen.

Immerhin ergiebt sich aus der »Verseifungszahl« bezüglich der »Leitfähigkeitszahl« mit Nothwendigkeit: Die Hydratlösung $C_6H_5N_2OH$ enthält in ihrem dissociirten Antheile nur die Ionen $C_6H_5N_2$ und OH; sie ist also hinsichtlich ihres activen Bestandtheiles wirklich Diazoniumhydrat und zwar enthält also die Lösung $C_6H_5N_2OH$ bei v 128 rund $^1/_3$ dissociirtes Diazoniumhydrat [1]).

Es wurde ferner durch Leitfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit constatirt, dass das System $C_6H_5N_2Cl + NaOH$ sich fast genau so verhält, wie eine Hydratlösung $C_6H_5N_2OH$ und damit bewiesen,

[1]) Anm. von A. Hantzsch. Obgleich ich die von R. Walther im Journ. für prakt. Chem. 51, 528 und 581 veröffentlichte »Theorie« der Diazoverbindungen ebenso wenig zu beachten brauche, als dies Seitens des Verfassers mit meiner Theorie geschehen ist, so sei doch zur Werthschätzung der von ihm empfohlenen Formel für das freie Diazobenzolhydrat,

$$C_6H_5 . N\lessdot^{O}_{NH},$$

bemerkt, dass dieselbe gar kein Hydroxyl enthält, und dass nach ihm die Diazoniumformel $C_6H_5 . N . Cl$ »mit Unrecht« wieder aufgenommen worden ist

N

und nur »für die Verlegenheit charakteristisch ist, in der sich unsere Wissenschaft befindet.«

dass die »Verdrängung« des Diazoniums durch das Natron gemäss der Gleichung

$$C_6H_5.N_2.Cl + NaOH = C_6H_5.N_2.OH + NaCl$$

annähernd quantitativ erfolgt. Dies war auch deshalb zu erwarten, weil das Diazoniumhydrat trotz seiner Stärke immerhin noch zur Gruppe der Ammoniakbasen gehört, deren Salze durch Alkalien nahezu völlig zersetzt werden.

Allein nunmehr tritt folgende Frage auf: Woraus besteht der nicht dissociirte Antheil der Hydratlösung ($C_6H_5N_2OH + nH_2O$)? Etwa, was auf den ersten Blick am einfachsten erscheint, aus undissociirtem Diazoniumhydrat $C_6H_5.N.OH$? Oder aus einem letzterem

N

genetisch nahestehenden Hydrat, das aber doch nicht mehr dem Ammonium-Hydrat-Typus zugehört?

Hierbei muss man sich zunächst vergegenwärtigen, dass diese Frage in etwas anderer Form allgemeinere Bedeutung besitzt und in ähnlicher Weise für das einfache Ammoniumhydrat und alle diejenigen Ammonhydrate gilt, welche nicht den Dissociationsgrad der Tetraalkylammoniumhydrate und der Alkalihydrate erreichen. Enthält also dieser nicht leitende Antheil der wässrigen Lösungen des Ammoniaks und der Aminbasen undissociirte Hydrate mit fünfwerthigem Stickstoff, oder besteht er statt dessen nur aus dem durch intramolekularen Zerfall erzeugten freien Ammoniak bezw. Amin, dessen Anwesenheit in derartigen Lösungen bekanntlich unbedingt angezeigt ist? Besteht also z. B. wässriges Ammoniak aus einem Gleichgewicht aller drei möglichen Phasen

$$NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_4.OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

oder ist die Mittelphase, das undissociirte Ammoniumhydrat, nur eine nicht (oder kaum) reelle Zwischenphase, die sich im Sinne der beiden äusseren Phasen entweder spontan ionisirt oder spontan anhydrisirt?

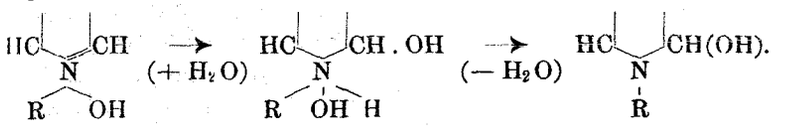
Nun spricht für die Existenz des undissociirten Ammoniumhydrats vorläufig nicht eine einzige Thatsache, wohl aber verschiedene Gründe dagegen, die erst in einer späteren Abhandlung zugleich mit experimentellen Stützen angeführt werden sollen.

Sicher ist jedenfalls, dass undissociirte Ammonhydrate nur in der quaternären Tetraalkylreihe in freiem Zustande bekannt sind. Die niedriger substituirten Ammoniumhydrate verwandeln sich unter dem Einflusse der Hydroxylionen in undissociirtem Zustande wahrscheinlich spontan, oder doch sehr leicht, in nicht leitende Verbindungen vom Ammoniaktypus.

Nun entsteht die Frage, ob und in welchem Sinne sich das undissociirte Diazoniumhydrat $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{N} . OH$ unter dem Einfluss von Hydroxylionen verändern wird.

Das Diazonium ist zwar statisch, in Folge der Abwesenheit aller Ammoniumwasserstoffatome, den quaternären Ammoniumionen verwandt (vergl. die grosse Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums und die Analogie der Diazoniumsalze mit den quaternären Ammonsalzen); es ist aber doch dadurch von letzteren unterschieden, dass das Diazonium statt dreier Alkyle nur ein einziges dreifach gebundenes Stickstoffatom enthält. Nun sind, wie aus verschiedenen z. Th. bereits bekannten Versuchen hervorgeht, und auch bereits von H. Goldschmidt[1]) und anderen Forschern hervorgehoben wurde, alle diejenigen vollständig substituirten Ammonhydrate mehr oder weniger unbeständig, welche statt zweier Alkyle ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom bezw. einen mehrwerthigen Kohlenstoffring enthalten, z. B. das Pyridin- und Chinolin-Methyliumhydrat. Diese starken Basen zersetzen sich gerade durch Alkalien, also durch Hydroxylionen (mehr oder minder leicht zu nicht mehr basischen Körpern, indem das Ammoniumhydroxyl an den benachbarten, ursprünglich doppelt gebundenen Kohlenstoff hinüberwandert[2]).

Diese Reaction lässt sich am besten unter intermediärer Anlagerung von Wasser etwa folgendermaassen schematisch darstellen:



Nun ist das Diazonium ganz analog construirt; ja, es enthält nicht nur eine Doppelbindung, sondern sogar eine dreifache Bindung, und nicht zwischen N und C, sondern zwischen N und N; es wird sich deshalb noch viel leichter in analoger Weise umstellen, also noch

[1]) Diese Berichte 28, 2020 a. a. O.

[2]) Vergl. hierzu die zahlreichen Arbeiten von Bernthsen und namentlich Claus, dann diejenigen von La Coste (diese Berichte 15, 136) über die Bildung eines indifferenten Oxyds aus Chinolinmethyliumhydrat, welches an die indifferenten »Diazoxyde« (sogen. Diazoniumoxyde des Hrn. Bamberger) erinnert; ferner diejenige Decker's (Journ. für prakt. Chem. 45, 16 und 47, 28) über die Oxydation des Chinolinmethyliumhydrats zu Methylchinolon; die von Gabriel (diese Berichte 30, 3033) über die Methylphtalazone u. a. m.

Hr. M. Kalb ist im hiesigen Laboratorium damit beschäftigt, die Parallele zwischen den Umlagerungen derartiger Ammoniumhydrate und denen des Diazoniumhydrats weiter zu verfolgen.

viel empfindlicher gegen Hydroxylionen sein. Das nicht ionisirte Diazoniumhydrat wird sich also in ähnlicher Weise in eine nicht mehr dem Ammoniumtypus, sondern dem Ammoniaktypus zugehörige Verbindung umzuwandeln bestrebt sein — und zwar durch Anlagerung bezw. Abspaltung von Wasser etwa in folgendem Sinne:

$$C_6H_5 . \overset{\cdots}{N} . OH \xrightarrow{(+H_2O)} OH . \overset{\cdot}{N} . H \xrightarrow{(-H_2O)} HO . \overset{\cdot\cdot}{N},$$

welche Umwandlungen von den obigen nur in so weit verschieden sind, als das Endproduct der Umwandlung des Diazoniumhydrats nicht wie das der übrigen Ammoniumhydrate eine indifferente, oder sogar noch basische, sondern eine oximähnliche, also schwach saure Substanz (das normale oder Syn-Diazotat) darstellt.

Während also der dissociirte active Theil der Lösung ($C_6H_5 . N_2 . OH + n H_2O$) sicher aus den Ionen Diazonium und Hydroxyl besteht und die Bezeichnung der Lösung als »Diazoniumhydrat« gestattet, wird ihr nicht dissociirter Antheil wahrscheinlich weniger aus undissociirtem Diazoniumhydrat, als im Wesentlichen aus dessen metamorphosirten Formen vom Ammoniaktypus bestehen, deren letztere bekanntlich das Syndiazohydrat ist. Da aber dieses als Säure fungirt, so kann gerade dieser Bestandtheil in der reinen Hydratlösung wenigstens nicht in sehr erheblicher Menge vorhanden sein; denn Syn-Diazohydrat müsste sonst mit der starken Base »Diazoniumhydrat« mindestens theilweise salzbildend zusammengetreten sein. Die Anwesenheit erheblicher Mengen dieses salzähnlichen »Diazoniumdiazotats« ist aber gerade durch Combination unserer Leitfähigkeitsversuche mit unseren Verseifungsversuchen ausgeschlossen, sodass der undissociirte Antheil der Hydratlösung ($C_6H_5 . N_2 . OH, n H_2O$) wohl vorwiegend als das zwischen Diazoniumhydrat und Syn-Diazohydrat anzunehmende Verbindungsglied $\begin{matrix} C_6H_5 \\ HO \end{matrix} > N . N < \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}$ vorhanden sein dürfte.

Allein gleichviel wie sich die Frage nach der Natur des undissociirten Hydrats ($C_6H_5 . N_2 . OH + n H_2O$) definitiv entscheiden wird — diese Hydratlösung zeigt zu Folge zweier physikalischer Methoden, der elektrischen und calorimetrischen, eine ihr ganz ausschliesslich zukommende Eigenthümlichkeit, die sie von den Lösungen aller anderen Stickstoffbasen unterscheidet, und die nur dadurch erklärt werden kann, dass sich in ihr, im Sinne des obigen Umwandlungsschemas, Syn-Diazohydrat, oder richtiger, dessen als Säurerest fungirendes Anion $\left( \begin{matrix} C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{N} \\ O . N \end{matrix} \right)$ zu bilden vermag.

Das Hydrat $C_6H_5 . N_2 . OH$ bildet nämlich, obgleich es einerseits Diazoniumhydrat, das stärkst positive Ammoniumhydrat enthält, andererseits dennoch schon in Lösung mit Alkalien Salze; das Hydrat $C_6H_5 . N_2 . OH$

verhält sich also gleichzeitig auch wie eine Säure. Eine solche Salzbildung mit Alkalien tritt aber zu Folge besonders angestellter Leitfähigkeitsversuche bei anderen, etwa gleich starken, ja sogar schwächeren Stickstoffbasen unter gleichen Bedingungen nachweislich nicht auf. Diese specifische Eigenthümlichkeit des Hydrats $C_6H_5.N_2.OH$, auch als Säure zu reagiren, wäre dann eine unerklärliche Abnormität, wenn sie dem unveränderten Diazoniumhydrat zugeschrieben würde, weil dann eben auch andere, namentlich schwächere, Basen gegenüber Alkalien ebenfalls als Säuren auftreten müssten; sie wird aber erklärt, wenn man sie dem durch Alkalien erzeugten, oximähnlichen, also schwach sauren Syn-Diazohydrat zuschreibt.

Diese Einwirkung von Alkalien auf Diazoniumhydrat wurde erstens durch Leitfähigkeitsbestimmungen der Systeme $C_6H_5.N_2.OH + n\,NaOH$, also mit bestimmten, wechselnden Mengen von Natron, oder, was nach Obigem (S. 1615) fast auf dasselbe herauskommt, mit den bequemer zu untersuchenden Systemen $C_6H_5.N_2.Cl + (n + 1)\,NaOH$ studirt. Hierbei trat also bei Ueberschuss von Natron schon in Lösung normales Diazotat auf. Die Quantität desselben liess sich unter Berücksichtigung der Correcturen ermitteln, welche durch das gleichzeitig vorhandene Chlornatrium und Natron bedingt und durch Vorversuche (Leitfähigkeit von $[NaCl + n\,NaOH]$) bestimmt wurden [1]). Diese Leitfähigkeitsbestimmungen zeigen nach den unten folgenden Versuchen unzweifelhaft, dass die Bildung des normalen Diazotats aus dem Hydrate bei gewissem Ueberschuss des Natrons vollständig wird; ja es liess sich dessen molekulare Leitfähigkeit bei $0^0$ ziemlich genau zu 35.6 bestimmen: die starke Base $C_6H_5.N_2.OH$ ist also schon in Lösung in ein Salz $C_6H_5.N_2.ONa$ überführbar. Dass diese Salzbildung eine dem Hydrat $C_6H_5.N_2.OH$ specifische Eigenthümlichkeit ist, zeigt sich am schärfsten dadurch, dass das Piperidiniumhydrat, dessen Affinitätsconstante $k = 0.115$ (corr.) sogar noch etwas hinter der des Diazoniumhydrats $k = 0.123$ zurücksteht, sich gegen NaOH ganz anders verhält. Es erleidet einfach einen Rückgang der Dissociation proportional der Menge der durch das Natron hinzugebrachten Hydroxylionen; dieser Rückgang ist deshalb durchaus normal, weil er, wie ebenfalls nachgewiesen wurde, fast ebenso gross ist, wie die Vermin-

[1]) Aehnliche, jedoch kryoskopische Versuche hat bereits H. Goldschmidt (diese Berichte 28, 2020) angestellt, doch mussten sie natürlich in Anbetracht der weit weniger genauen kryoskopischen Methode mehr qualitativen Charakter tragen. Aber auch Goldschmidt kommt auf Grund derselben bereits zu dem Schluss, dass das normale Diazotat nicht der Diazoniumformel $C_6H_5.\overset{\cdots}{N}.ONa$, sondern der Azoformel $C_6H_5.N:N.ONa$ entsprechen müsse.

derung der Leitfähigkeit, welche die annähernd ebenso stark wie Piperidin dissociirte Chloressigsäure ($k = 0.155$) durch Zusatz der etwa ebenso stark wie Natronlauge dissociirten Salzsäure in Folge Rückgangs der Wasserstoffionen erleidet. Salzbildung zwischen Piperidin und Natron ist nie auch nur theilweise nachweisbar.

Diazoniumhydrat verhält sich also gegen Natron ganz anders, wie die übrigen Stickstoffbasen und namentlich wie das etwa gleich positive Piperidiniumhydrat. Letzteres giebt, wie wir nachweisen werden, auch in Lösung keine Salze, also keine Anionen ($C_5H_{12}NO$). Aus Diazoniumhydrat entstehen Salze, es erzeugt also schliesslich vollständig die Anionen $C_6H_5N_2O$. Da nun die Kationen Piperidinium und Diazonium etwa gleich stark positiv sind, da aber selbst viel schwächer positive Kationen niemals in so glatter Weise wie Diazonium, gemäss der Gleichung:

$$(R^{\cdot} + OH') + (Na^{\cdot} + OH') = (RO' + Na^{\cdot}) + H_2O$$

durch einfachen Zutritt eines Sauerstoffatoms zu Anionen werden, so kann diese Salzbildung (Uebergang von Diazoniumsalzen in normale Diazotate) nicht auf einem Zutritt des Sauerstoffs zu dem unveränderten Diazonium beruhen; d. i. das Ion der normalen Diazotate kann nicht die Formel $C_6H_5 . \overset{\cdots}{N} . O$ besitzen. Entsprechend dem ganz besonderen Verhalten des Hydrates $C_6H_5.N_2.OH$ muss also bei ihm eine ganz besondere Veränderung möglich sein, und diese besteht eben darin, dass das Diazoniumhydrat $C_6H_5 . \overset{\cdots}{N} . OH$ in alkalischer Lösung ein Hydrat, $C_6H_5 . N : N . OH$, bezw. ein Ion, $C_6H_5 . N : N . O$, bildet, das schwach sauer ist, wie das des Benzaldoxims, $C_6H_5 . CH : N.OH$.

In gleicher Weise wurde calorimetrisch constatirt, dass das Hydrat $C_6H_5.N_2.OH$ mit Natron genau wie eine Säure eine erhebliche Neutralisationswärme erzeugt. Auch hierdurch würde man, wenn man dem so gebildeten normalen Diazotat die Diazoniumformel ertheilen würde, in denselben Widerspruch gerathen, der, zur Abwechselung nicht im Sinne der Ionentheorie, sondern gemäss der älteren Auffassung ausgesprochen, so lauten würde: dass das nächst den Alkalien und quaternären Ammonhydraten stärkst basische Diazoniumhydrat gleichzeitig auch als saures Hydrat fungiren könnte, während dies nicht einmal viel weniger positive Hydrate zu thun vermögen[1]).

[1]) Auch würde, wie gelegentlich bemerkt werde, gerade der Uebergang des Diazoniumtypus in den Azotypus dann unerklärt bleiben, wenn man die normalen Diazotate als Diazonium-Metallsalze, $C_6H_5 . \overset{\cdots}{N} . ONa$, und nur die

Die Bildung des normalen Diazotats $C_6H_5.N_2.ONa$ aus dem Hydrat $C_6H_5.N_2.OH$ erfolgt durch 1 Mol. Alkali zwar schon sehr weitgehend, aber doch noch nicht quantitativ; sie beträgt alsdann zu Folge der später folgenden Berechnungen bei $v_{64}$ rund 80 pCt. und wird erst durch einen Ueberschuss des Alkalis total. Je mehr also durch zunehmende Concentration der Hydroxylionen die Ionen des Diazoniumhydrats zurückgedrängt werden, um so vollständiger wird das undissociirte Diazoniumhydrat in das oximähnliche Syndiazohydrat bezw. dessen Alkalisalz übergeführt.

Nur dadurch vermag man also das doppelzüngige Verhalten der Hydratlösung, ($C_6H_5.N_2.OH$, $n\,H_2O$), zu erklären, wonach sie einerseits als starke Basis die stärksten Säuren unter Bildung ammoniumähnlicher Diazoniumsalze neutralisirt und doch andererseits auch als (schwache) Säure mit Alkalien Alkalidiazotate und durch blosses Schütteln mit Silberoxyd quantitativ Silberdiazotat erzeugt.

Es wird also das Gleichgewicht

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5.N & + OH & \rightleftarrows & C_6H_5.N.OH & \rightleftarrows & C_6H_5.N \\ \| & & & & & \| \\ N & & & HO.N.H & & HO.N \end{array}$$

durch Säuren einseitig im Sinne des Diazoniumtypus, durch überschüssige Alkalien einseitig im Sinne des Syndiazotypus verschoben.

Dem abnormen Verhalten des Hydrats $C_6H_5.N_2.OH$ gegen Alkalien entspricht nun aber auch umgekehrt ein ganz eigenthümliches Verhalten der normalen Diazotate, welches nur durch deren Beziehung zum Diazoniumhydrat erklärt werden kann; dasselbe kann bezeichnet werden als

### Abnorme Hydrolyse der Syndiazotate.

Diese eigenthümlichen Verhältnisse treten am einfachsten auf beim normalen Diazotat aus Diazosulfanilsäure, $SO_3Na.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{N}$.
$\qquad\qquad\qquad

Das normale oder Syn-Salz ist in rein wässriger Lösung bei $v_8$ noch garnicht merklich und selbst bei $v_{16}$ nur sehr wenig hydrolytisch gespalten, während nunmehr die Hydrolyse deutlich nachzuweisen ist und mit steigender Verdünnung ausserordentlich stark zunimmt. Dieses Salz unterscheidet sich hierin sehr scharf von allen anderen hydrolytisch gespaltenen Salzen. Denn dieselben zeigen einmal einen geringeren Zuwachs der Hydrolyse mit der Verdünnung und sind dennoch, selbst in concentrirteren Lösungen immerhin noch merklich hydrolysirt. Berechnet man nun den hydrolytischen Zersetzungsgrad x bei verschiedenen Verdünnungen (v) nach dem Vorgange Bredig's [1]) und aus diesem nach der Arrhenius'schen Gleichung $\frac{k_3}{k_4} = \frac{v(1-x)}{x^2}$ den Quotienten $k_3 : k_4$, wobei $k_3$ die Dissociationsconstante der schwachen Säure und $k_4$ die Dissociationsconstante des Wassers bedeutet, so bleibt dieser Werth bei allen »normal« hydrolysirten Salzen, unabhängig von der Verdünnung, nahezu constant. Diese Grösse giebt bekanntlich zugleich an, wie viel mal so stark die betreffende schwache Säure des hydrolytisch gespaltenen Natriumsalzes ist, als Wasser. Bildet man aber nach Semple denselben Quotienten bei der Lösung des oben erwähnten Syn-Salzes, so zeigt sich das eigenthümliche Bild, dass die Constante bei mässigen Verdünnungen, entsprechend dem Mangel an Hydrolyse, $\infty$ ist [2]), bei $v_{16}$ fast 5 Millionen beträgt, bei $v_{32}$ schon auf 200000 und bei $v_{512}$ sogar auf ca. 47000 gesunken ist. Die Stärke des Syn-Diazocomplexes ist also gar keine »Constante«; so erscheint z. B. im Vergleich mit der von Semple aus Kaliumcyanid berechneten wirklichen »Constanten« der Blausäure (rund 80000) das Syn-Diazohydrat im normalen Diazotat der Sulfanilsäure bei geringen Verdünnungen sehr viel stärker, bei grossen Verdünnungen erheblich viel schwächer, als Cyanwasserstoff, d. i. es lässt sich von einer »bestimmten Stärke« der normalen Diazohydrate überhaupt nicht reden, da sie von der Verdünnung in hohem Grade abhängig ist.

Die Hydrolyse des normalen Diazobenzolnatriums ist noch viel abnormer, da das Hydrat des Syn-Diazobenzols viel schwächer ist, als das der Syn-Diazobenzolsulfonsäure. Denn die Leitfähigkeit einer normalen Diazotatlösung, dargestellt aus dem Hydrat, $C_6H_5.N_2.OH + 1\,NaOH$, nimmt so enorm mit der Verdünnung zu, wie die keines anderen Salzes; sie zeigte z. B. folgende Werthe:

| | | | |
|---|---|---|---|
| v | 60 | 152 | 650 |
| $\mu$ | 71.2 | 98.9 | 147.2. |

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. 13, 141.

[2]) Streng genommen wird natürlich auch hier etwas Hydrolyse vorhanden sein, aber in so minimalem Betrage, dass sie eben durch Leitfähigkeit nicht nachweisbar ist.

Diese abnorme Hydrolyse der Syn-Diazotate ist nun unseres Erachtens nur folgendermaassen zu erklären: das Gleichgewicht der normalen Hydrolyse,

$$\begin{matrix} R.N \\ NaO.\ddot{N} \end{matrix} + HOH \rightleftarrows \begin{matrix} R.N \\ HO.\ddot{N} \end{matrix} + NaOH,$$

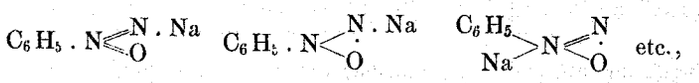
wird dadurch gestört, dass die hydrolytisch entstandene, schwache Säure, das Syn-Diazohydrat, nicht wie z. B. die aus Cyankalium hydrolytisch abgespaltene Blausäure, als solche vollständig unverändert im System bleibt, sondern dass das Syn-Diazohydrat wohl zuerst zum Theil in das Hydrat $\begin{matrix} C_6H_5.N.OH \\ HO.N.H \end{matrix}$ und in dieser Form wieder zum Theil in Diazoniumhydrat übergeht, und dass dieser Vorgang wiederum bei steigender Verdünnung ebenfalls stark wächst. Dadurch wird die Neubildung des z. Th. in Diazoniumhydrat umgewandelten Syn-Diazohydrats bedingt, und das abnorm starke Wachsthum der Hydrolyse bei wachsender Verdünnung erklärlich. Aus dem Obigen ergiebt sich auch, dass der Syn-Diazocomplex im normalen Diazobenzol $\begin{matrix} C_6H_5.N \\ HO.\ddot{N} \end{matrix}$ eine viel schwächere Säure ist, als im normalen Salz der Diazobenzolsulfonsäure, $\begin{matrix} SO_3Na.C_6H_4.N \\ HO.\ddot{N} \end{matrix}$. Denn während aus letzterer durch die äquivalente Menge Alkali bei geringer Verdünnung das Syn-Salz nahezu glatt entsteht, d. i. eine Lösung von gleichem Leitvermögen wie die des überhaupt nicht hydrolytisch spaltbaren Antisalzes erzeugt wird, lässt sich aus Diazoniumhydrat + 1 NaOH, bezw. aus Diazoniumchlorid + 2NaOH die Verwandlung in normales Diazotat auch bei geringer Verdünnung niemals glatt bewirken; dies folgt daraus, dass bei Zusatz von noch mehr Alkali das Leitungsvermögen noch stärker sinkt, also noch mehr Salz gebildet wird, und dass erst bei ziemlichem Ueberschuss von Alkali eine erhebliche elektrische Veränderung der Lösung nicht mehr nachweisbar ist. Erst dann ist also die Bildung des Diazotats vollendet. Dies bedeutet natürlich auch umgekehrt, dass die abnorm starke Hydrolyse des Syn-Diazotats doch durch sehr viel Alkali so gut wie völlig zurückgedrängt werden kann.

Durch diese Untersuchung dürfte also Folgendes festgestellt sein: Das Diazonium ist ein bis in die kleinsten Details normales Ammonium, das einem quaternären Ammonium durch das Fehlen sämmtlicher Ammoniumwasserstoffatome zwar verwandt ist, aber in Folge seiner dreifachen Stickstoffbindung gleich einem Ammonium mit doppelter

Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung unbeständig gegen Alkalien ist. Es existirt zwar »Diazoniumhydrat« in dissociirtem Zustande als eine recht starke Base — allein die Hydratlösung ($C_6H_5.N_2.OH$, $nH_2O$) reagirt im Gegensatz zu der Lösung der gleich starken Stickstoffbasen gleichzeitig auch als Säure. Es ist deshalb nach unseren physicochemischen Bestimmungen nicht möglich, in den normalen Diazotaten das Ion $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.O$ anzunehmen und damit die normalen Diazometallsalze

N

als Diazoniummetallsalze anzusehen. Dieselben müssen sich vielmehr von einem durch intramolekulare Umlagerung erzeugten Ion ($C_6H_5N_2O$) ableiten. Rein schematisch wären allerdings für die normalen Diazotate, z. B. für $C_6H_5N_2ONa$ ausser der Hydroxylformel $C_6H_5.N:N.ONa$ noch verschiedene Schemata construirbar, z. B.



wonach die normalen Diazotate Imidokörper wären und nicht Stereoisomere, sondern Structurisomere der Isodiazotate darstellen würden. Allein es existiren bekanntlich Diazoxyde der normalen Reihe $(R.N_2)_2O$, die wie später ausführlich gezeigt werden wird, nicht Diazoniumoxyde, sondern als Analoga des La Coste'schen Chinolinmethyloxyds nur normale Diazooxyde $R.N:N.O.N:N.R$ sein können. Nun lässt sich aus obigen Imidformeln aber gar kein Anhydrid ableiten, sondern nur aus der Hydroxylformel $R.N:N.OH$. Zweitens können die anderen »normalen« Diazoverbindungen (Diazocyanide und Diazosulfonate) überhaupt nicht auf einen Imidotypus bezogen werden (denn sie enthalten gar kein bewegliches Wasserstoffatom), sondern (wenigstens formell) höchstens auf den Diazoniumtypus. Derselbe ist aber gerade durch diese Arbeit für die analogen normalen Diazotate ebenso ausgeschlossen, als es die Typen der obigen Diazotatformeln für die normalen Cyanide und Sulfonate sind. Will man also die gleichartigen Beziehungen wie sie für alle drei isomere Gruppen (Diazotate, Diazocyanide, Diazosulfonate) thatsächlich bestehen, durch gleichartige Formeln ausdrücken, so ist dies nur durch die Annahme der Azoformel $C_6H_5.N:N.R$ für alle normalen Diazokörper und damit durch die Annahme von Structuridentität zwischen normalen und Isodiazokörpern möglich.

Jedenfalls kann man unseres Erachtens bezüglich der Chemie der Diazokörper nach alledem gegenwärtig nur zwei Standpunkte einnehmen: entweder einer Erklärung aller ihrer Eigenthümlichkeiten durch die Annahme einer ganzen Reihe von unerklärlichen »Abnormitäten« ausweichen, oder diese Abnormitäten durch den angeblich

»aussichtslosesten von allen möglichen Erklärungsversuchen« [1]) befriedigend erklären: durch die Verwandlungsfähigkeit von Diazonium in Syndiazo und durch das Bestehen von Stereoisomerie zwischen normalen und Iso-Diazokörpern.

## Experimentelles.

Fast alle unsere Versuche mussten wegen der Zersetzlichkeit der Diazoniumlösungen nicht nur bei 0° angestellt werden, sondern es mussten auch die betreffenden Lösungen möglichst rasch auf 0° gebracht werden. Bei den Leitfähigkeitsbestimmungen wurde das Widerstandsgefäss zuerst in einem kleineren Glase mit sehr fein zerstossenem Eis umgeben, und letzteres alsdann noch mit einem zweiten Mantel von grob gestossenem Eis umhüllt. Bei gewissen, sehr rasch auszuführenden Bestimmungen (z. B. der Mischungen ($C_6H_5.N_2.Cl + n\,NaOH$)) empfahl es sich, das Leitfähigkeitsgefäss sammt der zu untersuchenden Flüssigkeit zuerst ungefähr 1 Minute in einer Kältemischung bei etwa $-2°$, alsdann noch zwei Minuten in einer zweiten Kältemischung bei $-0.2°$ umzurühren und erst dann in den oben beschriebenen doppelten Eismantel zur Untersuchung zu bringen. Alsdann war die Temperatur und damit auch der Werth der Leitfähigkeit nach wenigen Minuten constant.

### Verhalten von Diazonium- (und Kalium-) Haloïden gegen Halogenwasserstoffsäuren.

Diese Versuche bezweckten, wie im allgemeinen Theil erwähnt, nachzuweisen, ob und in wie weit wässrige Diazoniumhaloïdlösungen durch Halogenwasserstoffsäuren anders beeinflusst werden, als Kaliumhaloïdlösungen.

Von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure waren bis jetzt keine Messungen der molekularen Leitfähigkeit bei 0° in den üblichen Verdünnungen vorhanden, ebensowenig von Bromkalium, Chlordiazonium und Bromdiazonium; doch genügte es zu dem oben angegebenen Zweck meist, die Messungen nur bei einer einzigen Verdünnung, nämlich $v_{64}$ auszuführen. Zum Vergleich und zur Controlle seien nach unseren, für 0° geltenden Zahlen auch die von Ostwald bei 25° erhaltenen Werthe und die nach der Formel $\beta(0°-25°) = \frac{\mu 25° - \mu 0°}{\mu 25° \cdot 25}$ berechneten Temperaturcoëfficienten für die drei Halogenwasserstoffsäuren angeführt:

[1]) Diese Berichte 29, 1930.

| Substanz | v | $\mu_{0^0}$ | $\mu_{25^0}$ | $\beta(0^0-25^0)$ |
|---|---|---|---|---|
| HCl . . . . . | 64 | 239.4 | 374 | 0.0144 |
| HBr . . . . . | 64 | 244.2 | 377 | 0.0142 |
| HJ . . . . . | 64 | 241.3 | 377 | 0.0144 |
| KCl . . . . . | 32 | 70.8 (Davidson) | | |
| » . . . . . | 32 | 70.6 (Wood[1]) | | |
| » . . . . . | 64 | 72.6 » | | |
| $C_6H_5.N_2.Cl$[2]) . . . | 32 | 54.1 (Davidson) | | |
| » . . . | 64 | 55.7 | | |
| KBr . . . . . | 64 | 74.4 | | |
| $C_6H_5.N_2.Br$ . . . | 64 | 58.9 | | |

Leitfähigkeit der Lösungen (RX + HX) bei $0^0$ und $v_{64}$.

| | $\mu$ gef. | $\mu$ ber. Salz | Säure | Dissociationsrückgang Einheiten | Procente |
|---|---|---|---|---|---|
| KCl + HCl . . . | 306.0 | 72.6 + | 239.4 = 312.0 | 6.0 | 1.9 |
| $C_6H_5.N_2.Cl$ + HCl . | 288.8 | 55.7 + | 239.4 = 295.1 | 6.3 | 2.1 |
| KBr + HBr . . . | 315.6 | 74.4 + | 244.2 = 318.6 | 3.0 | 1.0 |
| $C_6H_5.N_2.Br$ + HBr | 297.0 | 58.9 + | 244.2 = 303.1 | 6.1 | 2.0 |

Durch HCl und HBr werden also die Diazoniumhaloïde bei gleicher Verdünnung gleichartig beeinflusst, wie die entsprechenden Alkalihaloïde.

Etwas abweichend verhielt sich Diazoniumchlorid und Jodwasserstoffsäure:

| | $\mu$ gef. | $\mu$ ber. | Rückgang Einheiten | Procente |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5.N_2.Cl$ + HJ | 274.0 | 55.7 + 241.3 = 297.0 | 23 | 7.7 |

Der bedeutend grössere Rückgang von 7.7 pCt. ist wohl dadurch zu erklären, dass eine theilweise Zersetzung stattfand. Die Lösung wurde beim Mischen gelblich und enthielt nachweislich etwas freies Jod.

### Leitfähigkeit von Diazoniumchlorid in absolutem Alkohol.

Der besonders gereinigte, fast wasserfreie Alkohol hatte die specifische Leitfähigkeit[3]) $3.1 \times 10^{-7}$, während die des Leitfähigkeitswassers ca. $2.5 \times 10^{-6}$ betrug. Demnach leitete der absolute Alkohol

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. **18**, 521.

[2]) Die Leitfähigkeit dieser Salze ist zwar bereits von Semple bestimmt worden, aber bei $+1^0$, und auch nicht unter bestimmt angegebenen Vorsichtsmaassregeln zur Einhaltung einer ganz constanten Temperatur; dasselbe gilt auch für die Messungen von Werner und Miolati für KCl; man kann sogar aus dem Temperaturcoëfficienten berechnen, dass hierbei die Temperatur bisweilen etwas mehr als $1^0$ betragen hatte.

[3]) Kohlrausch erhielt den Werth $2-3 \times 10^{-7}$ bei $18^0$ (Pogg. Ann. Ergbd. 8, 12, 1876. Völlmer: $1.1 \times 10^{-7}$, Wied. Ann. **52**, 328, 1894).

etwa 8 Mal schlechter als reines Wasser; eine Correctur bei mässigen Verdünnungen ist also nicht anzubringen.

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_5.N_2.Cl$ | $v = 32$ | $\mu_{0^0} = 13.6$ |
| | $v = 64$ | $\mu_{0^0} = 15.7$ |

Berechnet man zum Vergleich aus den Völlmer'schen Leitfähigkeitsbestimmungen alkoholischer Lösungen von Alkalihaloïden, die bei verschiedenen höheren Temperaturen ausgeführt wurden, den Temperaturcoëfficienten und aus letzterem die Leitfähigkeiten bei $0^0$, so ergiebt sich zufolge der hier nicht angeführten Rechnungen für

| | | |
|---|---|---|
| LiCl | $v = 60.5$ | $\mu_{0^0} = 13.5$ |
| NaJ | $v = 27.0$ | $\mu_{0^0} = 15.4$ |
| KJ | $v = 27.0$ | $\mu_{0^0} = 16.2$ |

Diese Zahlen zeigen, dass Diazoniumchlorid in alkoholischer Lösung in etwa demselben Maasse ionisirt ist wie Alkalihaloïde. Die Werthe liegen zwischen denen des Lithiumchlorids und des Natriumjodids. Diese nahe Uebereinstimmung der Leitfähigkeitszahlen stimmt auch damit überein, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums bei $0^0$ (23.7) beinahe gleich dem Mittel der Geschwindigkeiten des Lithiums und des Natriums (26.3) gefunden wurde[1]).

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums bei $25^0$ lässt sich zum Vergleich mit den von Bredig für andere Ammoniumionen bestimmten Zahlen bei derselben Temperatur zwar nicht direct bestimmen, weil gewöhnliches Diazonium-Chlorid und -Nitrat sich bei $25^0$ schon merklich zersetzen; wohl aber lässt sie sich nach W. Semple aus den von ihm für die beständigeren *p*-Bromdiazoniumsalze bei $+ 1^0$ und $+ 25^0$ ermittelten Zahlen ableiten. Aus letzteren ergiebt sich nämlich in hier nicht im Detail anzugebender Weise der Temperaturcoëfficient[2])

$$\beta\,(1-25)^0 = \frac{\mu_{1^0} - \mu_{25^0}}{\mu_{25^0}\,(1-25)} = 0.0188.$$

Derselbe Temperaturcoëfficient wird aber auch für die gewöhnlichen (nicht bromirten) Diazoniumsalze sehr nahe gelten, da derselbe bekanntlich für Neutralsalze von annähernd gleicher Leitfähigkeit auch annähernd gleich ist[3]). Danach lässt sich also die Leitfähigkeit

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. 18, 521.

[2]) Loeb und Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 963, und Kohlrausch, Ann. Phys. 154, 228. Näheres s. Dissertation von W. Semple, Würzburg 1896.

[3]) Vergl. Le Blanc, Elektrochemie S. 88.

der gewöhnlichen Diazoniumsalze bei 25° ($\mu_{25°}$) aus deren Leitfähigkeit bei + 1° nach der Formel:

$$\mu_{25°} = \frac{\mu_{1°}}{1 + \beta\,(1-25)} = \frac{\mu}{0.5488}$$

berechnen und alsdann aus $\mu_{25°}$ der Grenzwerth $\mu_\infty$ in bekannter Weise extrapoliren. Man erhält so:

Diazoniumchlorid, $C_6H_5 . N_2 . Cl$ [1]).

| v | $\mu_{1°}$ (beob.) | $\mu_{25°}$ (ber.) | $\mu_\infty$ (extrapol.) |
|---|---|---|---|
| 32 | 56.9 | 103.7 | 117.7 |
| 1024 | 61.8 | 112.6 | 115.6 |
| | $\Delta_{1°} = 4.9$ | $\Delta_{25°} = 8.9$ | Mittel 116.6 |

Diazoniumnitrat, $C_6H_5 . N_2 . NO_3$ [1]).

| v | $\mu_{1°}$ (beob.) | $\mu_{25°}$ (ber.) | $\mu_\infty$ (extrapol.) |
|---|---|---|---|
| 32 | 52.2 | 95 1 | 109.1 |
| 64 | 54.4 | 99.1 | 110.1 |
| 128 | 56.6 | 103.1 | 111.1 |
| 256 | 57.4 | 104.6 | 110.6 |
| 512 | 58.4 | 106.4 | 110.4 |
| 1024 | 58.8 | 107.3 | 110.3 |

Aus den oben abgeleiteten Werthen von $\mu_\infty$ ergiebt sich nun die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums bei 25°:

1. Aus Diazoniumchlorid:
   $C_6H_5 . N_2 . Cl - Cl = C_6H_5N_2$
   $116.6 - 70.2 = 46.4$
2. Aus Diazoniumnitrat:
   $C_6H_5 . N_2 . NO_3 - NO_3 = C_6H_5N_2$
   $110.2 - 65.1 = 45.1$

} Mittel 45.7.

[1]) Ganz ähnlich ergiebt sich für:

Tribromdiazoniumnitrat, $Br_3C_6H_2 . N_2 . NO_3$.

| v | $\mu_{1°}$ (beob.) | $\mu_{25°}$ (ber.) | $\mu_\infty$ (extrapol.) |
|---|---|---|---|
| 32 | 43.7 | 79.9 | 93.7 |
| 64 | 45.7 | 83.3 | 94.3 |
| 128 | 47.7 | 86.9 | 94.7 |
| 256 | 48.6 | 88.6 | 94.6 |
| 512 | 49.3 | 89.8 | 93.8 |
| 1024 | 49.7 | 90.6 | 93.6 |
| | $\Delta_{1°} = 6.0$ | $\Delta_{25°} = 10.9$ | Mittel 94.2 |

Die Leitfähigkeit des Tribromnitrats kann bei raschem Arbeiten auch bei 25° annähernd genau bestimmt werden. Zwei Präparate von verschiedener Darstellung ergaben $\mu_{32} = 79.6$ und 81.5, also eine genügende Uebereinstimmung mit der Rechnung. Diese für 25° extrapolirten Leitfähigkeitszahlen zeigen auch, dass die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32}$ bei 25° für Diazoniumsalze an-

### Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums und verschiedener anorganischer Ionen bei 0°.

Bei den später folgenden Leitfähigkeitsversuchen mit Diazoniumhydrat bei 0° handelte es sich zunächst um die Bestimmung der Affinitätsconstante. Um dieselbe berechnen zu können, war es nothwendig, vorher die Wanderungsgeschwindigkeit a' des Diazoniums bei 0° zu bestimmen und auch die des Hydroxyls bei 0° möglichst genau zu berechnen. Da letztere aus der Leitfähigkeit des Natrons abgeleitet wird, so musste auch a' für Natrium bei 0° ermittelt werden. Auch hier sollen die dazu erforderlichen Einzelberechnungen der Temperaturcoëffizienten [1]) nicht wiedergegeben werden. Dieselben ergaben im Mittel aus den Leitfähigkeiten bei 0° (Wood und Davidson) und bei 25° (Bredig, Ostwald, Kohlrausch, Walden) innerhalb der Verdünnungen $v_{32} - v_{1024}$ folgende Werthe:

KCl : $\beta$ (0°—25°) = 0.0179 (Davidson),
NaCl : $\beta$ (0°—25°) = 0.0185 ( » ),
$C_6H_5N_2Cl$: $\beta$ (1°—25°) = 0.0188 (Semple).

Wie man sieht, bestätigt sich auch für Diazoniumsalze die Arrhenius'sche Regel, dass der Temperaturcoëffizient von Neutralsalzen annähernd umgekehrt proportional ihrer Leitfähigkeit ist. Denn die Diazoniumsalze mit geringster Leitfähigkeit haben den grössten, die Kaliumsalze mit grösster Leitfähigkeit den kleinsten Coëffizienten. Ebenso bestätigen auch verschiedene, in der Dissertation von W. Semple enthaltene, hier nicht wiedergegebene Bestimmungen und Rechnungen, dass wie bei allen normalen Salzen auch bei Diazoniumsalzen der Temperaturcoëffizient mit steigender Temperatur steigt.

---

nähernd ebenso gross ist, wie für die entsprechenden Alkali- oder Ammonium-Salze. Man hat z. B. bei 25°:

| Chloride | $\Delta_{1024-32}$ | Nitrate | $\Delta_{1024-32}$ |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5N_2 . Cl$ | 8.9 | $C_6H_5N_2 . NO_3$ | 12.2 |
| K . Cl | 10.0 | $BrC_6H_4N_2 . NO_3$ | 11.0 |
| $H_4N . Cl$ | 10.6 | $Br_3C_6H_2N_2 . NO_3$ | 10.9 |
| $\frac{C_6H_5}{(CH_3)_3}>N . Cl$ | 11.5 | $K . NO_3$ | 12.9 |

Vergleicht man endlich die Geschwindigkeiten des einfachen Diazoniums mit denen der bromirten Diazoniumionen bei 25° ($C_6H_5N_2 = 45.7$, $BrC_6H_4N_2 = 36.5$, $Br_3C_6H_2N_2 = 29.1$), so ersieht man, dass auch hier durch Eintritt eines Bromatoms die Geschwindigkeit in normaler Weise um ca. 9 Einheiten vermindert wird, dass aber auch hier dreimaliger Eintritt des Halogens nicht die dreifache Wirkung hervorbringt, sondern erheblich geringeren Einfluss (Verminderung nicht um $3 \times 9$, sondern nur um 16.6 Einheiten) ausübt. (Näheres s. Dissertation von W. Semple.)

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem, 18, 521.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, 100.

Aus den obigen Werthen erhält man nun die Wanderungsgeschwindigkeit a' der einzelnen Ionen bei 0° nach der Gleichung:

$$a_{0^\circ} = a_{25^\circ} \cdot (1 - 25 \cdot \beta_{(0^\circ - 25^\circ)})$$

und zwar:

| | | | |
|---|---|---|---|
| aus | $Cl'_{25^\circ}$ . . . | = 70.2, | $Cl'_{0^\circ}$ . . . = 38.8, |
| » | $K'_{25^\circ}$ . . . | = 70.6, | $K'_{0^\circ}$ . . . = 39.0, |
| » | $Na'_{25^\circ}$ . . . | = 49.2, | $Na'_{0^\circ}$ . . . = 26.4, |
| » | $C_6H_5N_2'_{25^\circ}$ . | = 45.7, | $C_6H_5N_2'_{0^\circ}$ . = 24.2. |

Die Geschwindigkeit des Diazoniums bei 0° lässt sich aber auch ohne Benutzung eines Temperaturcoëffizienten auf folgende Weise berechnen:

Durch Addition der Differenz $\mu\infty - \mu_{32}$ für NaCl (7.9) zu der Leitfähigkeitszahl $\mu_{32}$ für $C_6H_5N_2Cl$ (54.1) ergiebt sich $\mu\infty$ für Diazoniumchlorid bei 0° zu 54.1 + 7.9 = 62.0 und daraus durch Abzug der Geschwindigkeitszahl für Cl (38.8): a' für Diazonium = 62.0 — 38.8 = 23.2.

Hiernach beträgt also die Wanderungsgeschwindigkeit $a'_{0^\circ}$ von Diazonium bei 0° im Mittel 23.7.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls bei 0° lässt sich nicht so genau berechnen, weil bekanntlich die Grenzwerthe für starke Basen, z. B. NaOH und KOH, sich nicht experimentell bestimmen lassen. Denn die molekulare Leitfähigkeit dieser Basen wird bei grossen Verdünnungen nicht mehr grösser, sondern im Gegentheil kleiner, was übereinstimmend und mit Recht auf die nicht zu vermeidende Absorption von Kohlensäure aus der Luft zurückgeführt wird.

Für NaOH bei 18° liegen Messungen von Kohlrausch, bei 25° von Ostwald vor; wir haben sie bei 0° ausgeführt, um daraus den Temperaturcoëffizienten $\beta$ (0° — 25°) für NaOH zu berechnen:

| | NaOH | | |
|---|---|---|---|
| | (Davidson) | (Ostwald) | |
| v | $\mu_{0^\circ}$ | $\mu_{25^\circ}$ | $\beta_{(0^\circ - 25^\circ)}$ |
| 8 | 118.0 | 199.3 | 0.0163 |
| 16 | 122.0 | 205.0 | 0.0162 |
| 32 | 125.0 | 210.7 | 0.0163 |
| 64 | 126.0 | 212.4 | 0.0163 |

$\beta(0^\circ - 25^\circ)$ im Mittel: 0.0163.

Nehmen wir nun die von Bredig[1]) für OH geschätzte Geschwindigkeit a' = 167 bei 25° als Basis und multipliciren diese

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 13 293.

Zahl mit dem Factor 1—25 (0.0163), so erhalten wir a' für OH bei $0^0 = 98.9$. Allein diese Zahl ist entschieden zu klein. Wenn man nämlich zu diesem Werthe (98.9) den Werth $a'_{0^0}$ für Na (26.3) addirt, so erhält man für NaOH: $\mu\infty$ bei $0^0 = 26.3 + 98.9 = 125.2$, während sich thatsächlich schon für $\mu_{64}$ bei $0^0$ ein grösserer Werth (126) ergiebt. Die Geschwindigkeit des Hydroxyls muss also schon hiernach mindestens $126.0 - 26.3 = 99.7$, wahrscheinlich aber sogar einige Einheiten mehr, betragen. Dieser Widerspruch rührt daher, dass Bredig die von Ostwald und Kohlrausch erhaltenen Maximumwerthe, z. B. $\mu_{256}$ für KOH bei $25^0 = 233.1$ und $\mu_{256}$ für NaOH = 216.7, als Grenzwerthe zur Berechnung von a' für OH bei $25^0$ angenommen hat[1]). Diese Werthe müssen aber zu klein sein, da doch sicher anzunehmen ist, dass die molekularen Leitfähigkeiten der starken Basen bei $v_{256}$ in normaler Weise wie die der starken Säuren bei steigender Verdünnung noch etwas zunehmen würden, wenn der Kohlensäurefehler eliminirt werden könnte.

Der am exactesten bestimmte und zugleich relativ grösste Werth für OH beträgt nach Kohlrausch bei $18^0 = 165$ (also nur 2 Einheiten weniger, als der für die viel höhere Temperatur $25^0$ geltende Werth von Bredig). Wir gehen also von Kohlrausch's Werth aus. Um aus dieser für $18^0$ geltenden Grösse die Wanderungsgeschwindigkeit bei $0^0$ abzuleiten, mussten zuerst die Temperaturcoëffizienten $\beta$ ($0^0$—$18^0$) bestimmt und hierzu wieder die von Kohlrausch für willkürliche Verdünnungen ermittelten Zahlen auf die von uns bei $0^0$ benutzten Ostwald'schen Verdünnungen extrapolirt werden. So ergiebt sich:

| | NaOH | | |
|---|---|---|---|
| | (Davidson) | (Kohlrausch) | |
| v | $\mu_{0^0}$ | $\mu_{18^0}$ extrapolirt | $\beta_{(0^0-18^0)}$ |
| 8 | 118.5 | 169 | 0.0166 |
| 12.8 | 121.5 | 171 | 0.0161 |
| 16 | 122.0 | 172 | 0.0162 |
| $21^1/_3$ | 123.0 | 175 | 0.0165 |
| 32 | 125.0 | 179 | 0.0168 |

$\beta(0^0-18^0)$ im Mittel = 0.0164.

Somit ergiebt sich aus dem Werthe von Kohlrausch OH' bei $18^0 = 165$ nach der Formel $a'_{0^0} = a'_{18^0} \times [1 - (18 \times 0.0164)]$ annähernd die Wanderungsgeschwindigkeit von OH' bei $0^0 = 116$.

### Leitfähigkeit und Stärke des Diazoniumhydrats.

Diazoniumhydratlösung wurde in der von Hantzsch angegebenen Weise durch Schütteln von Diazoniumchlorid mit möglichst geringem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 293.

Ueberschuss frisch gefällten Silberoxyds bei 0° bereitet, wobei mit Rücksicht auf die unvermeidliche gleichzeitige Bildung von unlöslichem normalem Silberdiazotat das stark alkalisch reagirende Filtrat auf den Gehalt an »Diazoniumhydrat« entweder titrimetrisch mit Methylorange oder volumetrisch durch Bestimmung des Diazostickstoffs in der vorher angesäuerten Flüssigkeit untersucht wurde. Wegen der Veränderlichkeit der anfangs gelben, aber selbst bei 0° rasch sich bräunenden Lösungen wurde sowohl der Procentgehalt als auch die Leitfähigkeit möglichst rasch bestimmt. Deshalb wurden auch die bei 0° erhaltenen Filtrate von $C_6H_5.N_2.Cl + AgOH$ sofort nach der Gehaltsbestimmung auf Leitfähigkeit untersucht, also in einer willkürlichen zufälligen Verdünnung; die Herstellung der üblichen Ostwald'schen Verdünnungen $v_{32} - v_{1024}$ hätte zu viel Zeit erfordert.

Von den zahlreichen Versuchen sei nur ein einziger genauer beschrieben:

0.4390 g reines, neutrales Diazoniumchlorid wurde in etwa 50 ccm Eiswasser gelöst, mit Silberoxyd bis zum nahezu völligen Verschwinden der Chlor-Reaction möglichst rasch geschüttelt, und das mit Eiswasser ausgewaschene Filtrat bei 0° auf 100 ccm verdünnt. Zwei Bestimmungen des Diazostickstoffs, mit je 25 ccm Lösung ausgeführt, ergaben, dass die Lösung $^1/_{46}$-normal war, statt wie sich bei glatter Ueberführung des Diazoniumchlorids in Diazoniumhydrat berechnen würde, $^1/_{32}$-normal. Der Rest war also als $C_6H_5.N_2.OAg$ mit dem Chlorsilber im Niederschlage fixirt worden. Die weiteren, in derselben Weise ausgeführten Versuche finden sich mit dem ersten in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung der analytischen Resultate:

| Menge des auf 100 ccm verwendeten $C_6H_5.N_2.Cl$ | Verdünnung der Diazohydratlösung v (ber. auf $C_6H_5.N_2.Cl$) | v (gef. durch Titer) | v (gef. d. N-Bestimmung) | Procente des erhaltenen $C_6H_5.N_2.OH$ |
|---|---|---|---|---|
| 0.4390 | 32 | — | 46.3 | 71.9 |
| 0.4390 | 32 | — | 51.7 | 61.8 |
| 0.4390 | 32 | — | 70.5 | 45.4 |
| 0.4390 | 32 | — | 36.3 | 88.0 |
| 0.2195 | 64 | — | 77.7 | 82.4 |
| 0.2195 | 64 | 76.2 | — | 84.0 |
| 0.2195 | 64 | — | 76.4 | 83.8 |
| 0.5620 | 25 | 33.8 | 31.4 | 76.7 |
| 0.5620 | 25 | 35.7 | 34.3 | 71.4 |
| 0.5620 | 25 | 33.0 | 30.5 | 78.4 |

Die Berechnung der Affinitätsconstanten geschah in bekannter Weise; $\mu\infty$ für $C_6H_5.N_2.OH$ ergiebt sich nach den obigen Bestimmungen bei 0° zu $(C_6H_5N_2 = 13.7) + (OH = 116) = 139.7$.

Diazoniumhydrat.

$\mu\infty$ bei $0^0 = 139.7$.

| v | $\mu$ | 100 $\mu$ | 100 k |
|---|---|---|---|
| 31.9 | 24.9 | 17.8 | 0.121 |
| 32.6 | 25.3 | 18.1 | 0.123 |
| 35.0 | 26.1 | 18.7 | 0.123 |
| 36.3 | 26.5 | 19.0 | 0.123 |
| 46.3 | 32.0 | 22.9 | 0.146 |
| 51.7 | 32.1 | 22.9 | 0.130 |
| 70.5 | 35.4 | 25.4 | 0.123 |
| 76.2 | 36.4 | 26.2 | 0.123 |
| 76.5 | 38.4 | 27.5 | 0.134 |
| 77.7 | 35.2 | 25.2 | 0.110 |
| 251.5 | 57.7 | 41.2 | 0.125 |
| 363 | 67.5 | 48.2 | 0.124 |
| 463 | 71.9 | 51.4 | 0.117 |
| 517 | 73.2 | 52.3 | 0.112 |

$K = 0.123$.

Die Werthe für k weichen zwar bei den Einzelbestimmungen weit mehr unter einander ab, als in ähnlichen Fällen; doch ist dies unvermeidlich und erklärlich durch die Zersetzlichkeit der Lösungen, deren Gehalt an $C_6H_5.N_2.OH$ ausserdem niemals ganz scharf zu bestimmen war (vergl. die in der ersten Tabelle enthaltenen Differenzen zwischen den aus der Titration und der Diazostickstoffbestimmung berechneten Zahlen).

Die zum Vergleich anzuführenden Affinitätsconstanten anderer Basen sind von Bredig, wie erwähnt, aus der zu niedrigen Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls bei $25^0 = 167$ abgeleitet worden. Die richtigere Wanderungsgeschwindigkeit von Hydroxyl ergiebt sich aus der Zahl OH' bei $0^0 = 116$ unter Benutzung des Temperaturcoëfficienten $\beta\,(0^0 - 25^0) = 0.0163$ zu

$$OH'_{25^0} = 116.\ [1 - 25\,(0.0163)] = 196.$$

Unter Benutzung dieses erheblich grösseren Werthes ergeben sich folgende Constanten der wichtigsten Ammoniakbasen, die rund 20 pCt. kleiner sind, als die in Parenthese daneben gesetzten Bredig'schen Zahlen:

| | |
|---|---|
| Ammoniak | k = 0.0018 (0.0023). |
| Benzylamin | » = 0.0018 (0.0024). |
| Methylamin | » = 0.0038 (0.050). |
| Piperidin | » = 0.115 (0.158). |
| Diazoniumhydrat | » = 0.123. |

Da der Dissociationsgrad in der Regel unabhängig von der Temperatur ist, so werden diese bei $25^0$ ermittelten Constanten mit der

bei 0° bestimmten Constanten des Diazoniumhydrats wenigstens annähernd verglichen werden können.

Diazoniumhydrat ist danach also sogar noch etwas stärker, als Piperidin und damit stärker, als alle bisher bekannten Basen der Ammoniakgruppe, immerhin aber natürlich sehr viel schwächer, als die Alkalihydrate.

### Diazoniumhydrat aus Diazoniumchlorid und Natriumhydrat.

Die Reaction zwischen Diazoniumchlorid und Natronlauge lässt sich nur in ziemlich verdünnter wässriger Lösung studiren. Denn in Folge der Zersetzlichkeit des gebildeten Diazoniumhydrats färben sich etwas concentrirtere Lösungen von Diazoniumchlorid durch Zusatz der berechneten Menge von Natron auch bei 0° sogleich gelb, werden rasch dunkelbraun und zersetzen sich nach kurzer Zeit unter Stickstoffentwickelung und Ausscheidung eines harzigen Productes. Erst bei der Verdünnung $v = 64$ bleibt die Lösung kurze Zeit fast unzersetzt und gestattet eine Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Dem entsprechend wurden gleichmolekulare Lösungen der Componenten von der Verdünnung $v_{32}$ möglichst bei 0° gemischt, dadurch auf die Verdünnung $v_{64}$ gebracht und möglichst rasch gemessen:

| v | $\mu$ ($C_6H_5.N_2.OH + NaCl$) |
|---|---|
| 64 | 1) 89.8 2) 90.3 (Mittel 90.1) |
| 128 | 101.0. |

Der Rückgang der Dissociation des Systems ($C_6H_5.N_2.OH + NaCl$) durch gegenseitige Beeinflussung der Componenten lässt sich wegen der schwierigen Herstellung einer Diazoniumhydratlösung von bestimmter Concentration direct nicht scharf genug bestimmen. Doch gelang dies indirect dadurch, dass eine Base von fast gleicher Stärke unter gleichen Bedingungen untersucht wurde, nämlich das Piperidin, oder richtiger das Piperidiniumhydrat. Es ergab sich bei 0° und $v_{64}$:

Piperidin allein gef. $\mu = 27.7$; NaCl allein = 59.1.
Piperidin + NaCl gef. $\mu = 84.9$
Piperidin + NaCl ber. $\mu = 85.8$ } Rückgang 1.9 = 2.2 pCt.

Hieraus ergeben sich die corrigirten Werthe

$\mu_{64}$ $C_6H_5.N_2.OH + NaCl = 90.1 + 2.0 = 92.1.$
$\mu_{128}$ $C_6H_5.N_2.OH + NaCl = 101.0 + 2.2 = 103.2.$

und durch Abzug von $\mu_{64}$ bezw. $\mu_{128}$ NaCl:

$\mu_{64}$ $C_6H_5.N_2.OH$: $92.1 - 59.1 = 33.0$.
$\mu_{128}$ $C_6H_5.N_2.OH$: $103.2 - 60.1 = 43.1$.

Aus den directen Leitfähigkeitszahlen von Diazoniumhydrat erhalten wir durch Extrapolirung: $\mu_{64} = 34.0$, $\mu_{128} = 45.5$, also genügend übereinstimmende Werthe. Hierdurch ist bewiesen, dass die Mischung

($C_6H_5.N_2.Cl + NaOH$) sich nahezu vollständig in eine Lösung von Diazoniumhydrat und Chlornatrium ($C_6H_5.N_2.OH + NaCl$) umsetzt.

### Die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des Diazoniumhydrats

gestattet die Concentration der Hydroxyl-Ionen in der aus gleichmolekularen Mengen von Diazoniumchlorid und Silberoxyd erhaltenen Lösung annähernd zu ermitteln. Da jedoch die Diazolösung sich rasch zersetzt, besonders durch den bei der Verseifung neben Diazoniumacetat gebildeten Alkohol, ($C_6H_5.N_2.OH + CH_3.COOC_2H_5 = CH_3.COO.N_2.C_6H_5 + C_2H_5.OH$), so wurde erst nach vielen vergeblichen Versuchen ein passender Ester und eine geeignete Concentration gefunden und so eine wenigstens einigermaassen glatte und rasche (ca. 3 Stunden dauernde) Verseifung ermöglicht.

Am geeignetsten erwies sich das Aethylacetat und zwar im zehnfachen Ueberschuss gegenüber einer $^1/_{128}$-norm. Diazolösung. Gleichmolekulare Mengen von Diazoniumhydrat und Ester reagirten viel zu langsam, sodass die Zersetzlichkeit der Base einen zu störenden Einfluss ausübte. Ferner sind die Messungen nicht direct mit Diazoniumhydrat, sondern mit einer Mischung von Diazoniumchlorid und Natronlauge ausgeführt worden. Je 25 ccm einer $^1/_{32}$-norm. Lösung von Diazoniumchlorid und einer $^1/_{32}$-norm. Natronlauge wurden in einer Flasche von 100 ccm Inhalt bei 0° gemischt. Zu dieser Lösung wurden 50 ccm einer $^1/_{64}$-norm. wässrigen Aethylacetatlösung bei 0° zugesetzt; von dieser dadurch auf $^1/_{128}$-normal gebrachten Diazolösung wurden nach verschiedenen kurzen Zeitintervallen je 10 ccm mit $^1/_{128}$-norm. Salzsäure titrirt. Da die Temperatur einen grossen Einfluss auf die Reactionsgeschwindigkeit hat, so mussten hier nicht nur die Lösungen, wie in der Einleitung beschrieben, möglichst genau auf 0° gehalten, sondern auch die Pipetten beim Hinein- und Heraus-pipettiren mit einem Eismantel umgeben werden. Allein trotzdem war es kaum möglich, kleine Schwankungen der Temperatur zu vermeiden. Als Indicator musste Phenolphtaleïn verwendet werden; denn da die Diazolösung schon gelb ist und mit der Zeit noch dunkler wird, ist das an sich viel mehr geeignete Methylorange nicht verwendbar. Phenolphtaleïn hat nämlich den Nachtheil, dass es von Diazoverbindungen unter Entfärbung langsam zerstört wird. Deshalb würde der Titer etwas kleiner oder grösser ausfallen, je nachdem man Phenolphtaleïn schon am Anfang oder erst kurz vor dem Ende der Titration und in grösserer oder kleinerer Menge zusetzt. Zur möglichsten Verkleinerung dieses Fehlers wurde deshalb nur möglichst wenig Phenolphtaleïn und möglichst nahe am Schluss der Titration hinzugefügt. Auch wurden, um den Titer

vorher annähernd festzustellen, jedesmal zwei Versuchsreihen neben einander gemacht, und die zweite, mit späterem Zusatze des Indicators, als die genauere angenommen. In den folgenden Tabellen sind verzeichnet: in der ersten Verticalreihe die laufende Nummer der Titration, in der zweiten die Zeit t in Minuten nach der ersten Titration gerechnet (eingeklammert ist bei Titration 1 die Zeit in Minuten nach dem Mischen angegeben), in der dritten der Titer ($a$) in ccm einer $^1/_{128}$-norm. Salzsäure ausgedrückt, und in der vierten die Constante K. Letztere war wegen des grossen zehnfachen Ueberschusses an Aethylacetat nach der Formel für eine Reaction erster Ordnung zu berechnen:

$$K = \frac{\log (a_0 - A) - \log (a_n - A)}{t_n}$$

in welcher bedeutet: A den Endtiter (hier A = o), $a_0$ den Anfangstiter 1), $a_n$ den Titer nach $n$ Minuten, und $t_n$ die Zeit in Minuten. Von den sechs Versuchen seien zur Charakteristik des Verseifungsverlaufes nur zwei ausführlich, von den anderen vier dagegen nur die Mittelwerthe von K wiedergegeben.

I.

| | t | a | K | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 ($3^1/_2$) | 6.97 | | |
| 2 | $4^1/_4$ | 6.15 | 0.0128 | |
| 3 | $9^3/_4$ | 5.30 | 0.0122 | Mittel 0.0123 |
| 4 | 16 | 4.45 | 0.0122 | |
| 5 | $22^1/_2$ | 3.77 | 0.0119 | |
| 6 | 29 | 2.83 | 0.0135 | |
| 7 | $38^1/_2$ | 1.70 | 0.0159 | |
| 8 | $45^1/_2$ | 1.45 | 0.0150 | |
| | $\infty$ | 0.00 | | |

II.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 ($3^1/_2$) | 7.05 | | |
| 2 | $4^1/_4$ | 6.16 | 0.0138 | |
| 3 | $8^1/_2$ | 5.47 | 0.0130 | |
| 4 | $11^3/_4$ | 4.71 | 0.0146 | Mittel 0.0142 |
| 5 | $18^3/_4$ | 3.75 | 0.0145 | |
| 6 | $22^1/_2$ | 3.31 | 0.0146 | |
| 7 | $31^3/_4$ | 2.40 | 0.0147 | |
| 8 | 38 | 1.59 | 0.0170 | |
| 9 | $47^1/_2$ | 1.10 | 0.0170 | |
| | $\infty$ | 0.00 | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| III. | Mittelwerth aus 3 Bestimmungen: | K = | 0.0121 |
| IV. | » » 5 » | K = | 0.0135 |
| V. | » » 2 » | K = | 0.0126 |
| VI. | » » 3 » | K = | 0.0125 |
| | Mittel der Verseifungsgeschwindigkeit | K = | 0.0128 |

Wie man sieht, schwanken die Werthe der Constanten in Folge der oben erwähnten unvermeidlichen Fehlerquellen weit mehr, als in ähnlichen Fällen; ausserdem nehmen sie aber (siehe die Einzelbestimmungen in Versuch I und II) mit der Zeit stark zu, während die meisten analogen Basen, z. B. Piperidiniumhydrat, in Folge ihres Dissociationsrückganges durch das gebildete essigsaure Salz eine langsam abnehmende Constante ergeben. Doch ist dieses entgegengesetzte Verhalten im vorliegenden Falle leicht dadurch zu erklären, dass Diazoniumhydrat sich beim längeren Stehen und besonders bei Anwesenheit des durch die Verseifung erzeugten Alkohols unter Stickstoffentwickelung zersetzt. Dadurch verschwinden ebenso wie durch die Verseifung Hydroxyl-Ionen. Da man aber nur die letztere Ursache bei der Berechnung berücksichtigt, so müssen die Titer mit zunehmender Zeit immer kleiner und die Constanten immer grösser werden; deshalb sind die letzten Zahlen nicht zur Berechnung der Durchschnittsconstante benutzt worden.

Um einen Vergleich bezw. ein Maass für die Verseifungsconstante $k = 0.0128$ des Diazoniumhydrats zu erhalten, wurden dieselben Versuche mit Natronlauge unter gleichen Bedingungen angestellt.

Verseifungsgeschwindigkeit von Natronlauge bei 0°.

50 ccm einer $^1/_{64}$-norm. Natronlauge wurden zu 50 ccm einer $\frac{1}{6.4}$ norm. Aethylacetatlösung bei 0° zugegeben und die dadurch auf $^1/_{128}$ gebrachte, bei 0° gehaltene Lösung von Zeit zu Zeit gegen $^1/_{128}$-norm. Salzsäure mit Phenolphtaleïn titrirt.

| | t | a | k | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | | |
| 1 | 0 (9½) | 4.50 | | |
| 2 | 14 | 1.94 | 0.0261 | Mittel 0.0261 |
| 3 | 20½ | 1.28 | 0.0266 | |
| 4 | 29½ | 0.80 | 0.0265 | |
| 5 | 36½ | 0.62 | 0.0236 | |
| 6 | 45½ | 0.45 | 0.0218 | |
| | ∞ | 0.00 | | |
| | | II. | | |
| 1 | 0 (9½) | 4.02 | | |
| 2 | 12½ | 1.74 | 0.0291 | |
| 3 | 19½ | 1.18 | 0.0273 | Mittel 0.0267 |
| 4 | 29 | 0.74 | 0.0253 | |
| 5 | 37 | 0.48 | 0.0249 | |
| 6 | 45½ | 3.45 | 0.0208 | |
| | ∞ | 0.00 | | |

Da die Verseifungsgeschwindigkeit des Diazoniumhydrats mit einer aus $C_6H_5.N_2.Cl + NaOH$ hergestellten Lösung ermittelt wurde, die also ausser $C_6H_5.N_2.OH$ noch NaCl enthielt, so wurde, um bei

Natron dieselbe Bedingung zu erfüllen, bei zwei weiteren Versuchen eine $^1/_{64}$-norm. (NaOH + NaCl) Lösung verwendet. Eine merkliche Veränderung der Constanten trat aber, wie zu erwarten, nicht ein.

Versuch III ergab im Mittel k = 0.0267.
» IV » » » k = 0.0264.

Die Constante des Natrons lässt sich im vorliegenden Falle deshalb nicht sehr genau bestimmen, weil die Verseifung zu schnell vor sich geht; allein wegen der Zersetzlichkeit des Diazoniumhydrats musste auch die Verseifungsgeschwindigkeit des Natrons unter den gleichen, an sich für das Alkali ungünstigen Bedingungen ermittelt werden. Der Durchschnittswerth der vier Constanten 0.0261, 0.0267, 0.0267 und 0.0265 ergiebt als Verseifungsgeschwindigkeit des Natrons 0.0265.

Die Concentration der Hydroxylionen in einer $^1/_{128}$-norm. Diazoniumhydratlösung verhält sich also zu der Concentration der Hydroxylionen in einer $^1/_{128}$-norm. Natronlauge wie 128 zu 265. Der Dissociationsgrad für Diazoniumhydrat bei gleicher Verdünnung ergiebt sich aus der Leitfähigkeit

$$\frac{\mu_{128}}{\mu_\infty} = \frac{45.5}{139.7} = 32.6 \text{ pCt.},$$

während der Dissociationsgrad für $^1/_{128}$-norm. Natronlauge

$$\frac{\mu_{128}}{\mu_\infty} = \frac{126}{142.3} = 88.5 \text{ pCt.}$$

beträgt.

Aus der Verseifungsgeschwindigkeit ergiebt sich also, da dieselbe der Zahl der Hydroxylionen proportional ist, der procentische Dissociationsgrad des Diazoniumhydrats nach der Formel: $^{128}/_{265} \times 88.5 = 42.7$ pCt., während er aus der Bestimmung der Leitfähigkeit zu 32.6 pCt. abgeleitet wurde. Warum die erstere Methode für die Concentration der Hydroxylionen in der Diazolösung einen merklich grösseren und ungenaueren Werth als die Leitfähigkeitsbestimmung in Folge der entgegengesetzten Wirkung der unvermeidlichen, relativ sehr grossen Fehlerquellen ergeben muss, ist bereits oben entwickelt worden. Da aber zu Folge der Verseifungsgeschwindigkeit sogar noch mehr Hydroxylionen in der Diazoniumhydratlösung enthalten wären, als sich aus ihrer Leitfähigkeit berechnen, so wird dadurch wenigstens sicher bewiesen, dass die Leitfähigkeit der Diazohydratlösung im Wesentlichen nur auf die Anwesenheit einer Hydroxylverbindung, d. i. des Diazoniumhydrats, zurückgeführt werden kann, und dass erhebliche Mengen der Ionen des salzartigen »Diazoniumdiazotats«

$$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}\cdot \quad O.N_2.C_6H_5'$$
$$\quad N$$

in ihr nicht vorhanden sein können.

Zustand der Systeme ($C_6H_5.N_2.OH + nNaOH$); Bildung und Leitfähigkeit von normalem Natriumdiazotat.

Syndiazobenzolnatrium ist bekanntlich auch nicht annähernd rein im festen Zustande zu isoliren. Zur Ermittelung der Bedingungen seiner Bildung und seines Verhaltens in wässriger Lösung wurden wegen der grösseren Genauigkeit und Bequemlichkeit auch hier nicht Mischungen von Diazoniumhydrat mit Natron, sondern solche von Diazoniumchlorid und Natron untersucht, und zwar von 1 Mol. des Chlorids mit je 2, 4, 5 und 6 Mol. Natronlauge. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Es wurden je 10 ccm einer $^1/_{32}$-norm. Diazoniumchlorid-Lösung mit je 10 ccm einer $^2/_{32}$-, $^3/_{32}$-, $^4/_{32}$-, $^5/_{32}$- und $^6/_{32}$-norm. Natronlauge bei 0° vermischt und sofort gemessen. Diese Mischungen waren also in Bezug auf Chlor und Diazonium $^1/_{64}$-normal, aber in Bezug auf Natrium und Hydroxyl von wechselnder Concentration. Dies ist bei der Berechnung von $\mu$ aus der specifischen Leitfähigkeit berücksichtigt worden. Auch bedeutet $\mu$ hier und in ähnlichen Fällen die Summe der molekularen Leitfähigkeiten der in verschiedener Verdünnung vorhandenen Componenten.

Die Bestimmungen ergaben Folgendes:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5.N_2.Cl$ | + 2 NaOH | = | $C_6H_5.N_2.ONa$ | + NaCl + $H_2O$ | $\mu$ | 131.0 | $\Delta$ | |
| » | + 3 » | = | » | + NaCl + NaOH + $H_2O$ | » | 214.4 | > | 83.4 |
| » | + 4 » | = | » | + NaCl + 2NaOH + $H_2O$ | » | 332.0 | > | 117.6 |
| » | + 5 » | = | » | + NaCl + 3NaOH + $H_2O$ | » | 452.2 | > | 120.2 |
| » | + 6 » | = | » | + NaCl + 4NaOH + $H_2O$ | » | 568.6 | > | 116.4 |

Das wesentliche Ergebniss dieser Versuche ist aus der Grösse von $\Delta$ (äusserste Columne rechts) ersichtlich; der durch 2 Mol. NaOH in der ersten obigen Gleichung ausgedrückte Process ist also noch nicht vollständig, wird es aber durch Ueberschuss von Natronlauge; denn von da ab ist die Differenz zwischen zwei unter einander stehenden Reihen ungefähr constant und beträgt durchschnittlich etwa 118 Einheiten, d. i. annähernd die molekulare Leitfähigkeit der successiv im Ueberschuss von je 1 Mol. zugesetzten Natronlauge bei $v_{64}$. Da aber reine Natronlauge den Werth $\mu_{64} = 126$ hat, müssen wir die Differenz $126 - 118 = 8$ auf einen Rückgang der Dissociation zurückführen. Zur Berechnung der Leitfähigkeit des Syndiazobenzolnatriums bei $v_{64}$ aus den obigen Zahlen musste zunächst dieser Rückgang direct annähernd bestimmt werden durch Messung der Leitfähigkeit von NaCl + nNaOH.

Wir geben hier nur die Endergebnisse der Messungen und Berechnungen, indem wir bezüglich der Details (Bestimmungen der additiv berechneten Leitfähigkeit von $\mu_{64}$ NaCl + $n\mu_{64/n}$ NaOH) auf Davidson's Dissertation (Würzburg, 1898, S. 108—110) verweisen.

| | Ber. | Gef. | Rückgang Einheiten | Rückgang Procente |
|---|---|---|---|---|
| NaCl + NaOH | 185.1 | 177.7 | 7.4 | = 4.0 |
| NaCl + 2 NaOH | 309.1 | 297.8 | 11.3 | = 3.6 |
| NaCl + 3 NaOH | 428.1 | 415.5 | 12.6 | = 2.9 |
| NaCl + 4 NaOH | 547.1 | 533.7 | 13.4 | = 2.4 |
| NaCl + 5 NaOH | 667.1 | 654.0 | 13.1 | = 1.9 |

Die Leitfähigkeit des normalen Diazotats ergiebt sich nun durch Abzug dieser Werthe von den oben bereits mitgetheilten Leitfähigkeitsbestimmungen von ($C_6H_5.N_2.Cl$ + n NaOH). Die constante Verdünnung $v_{64}$ bezieht sich natürlich auf das stets in gleicher Concentration angewandte Diazoniumchlorid bezw. das gebildete Diazotat und Chlornatrium, nicht auf die wechselnde Menge Natron.

Aus den oben bereits angedeuteten Gründen wird der Zustand der aus ($C_6H_5.N_2.Cl$ + 2 NaOH) erhaltenen Lösung erst später behandelt werden, da in ihr die Umsetzung in ($C_6H_5.N_2.ONa$ + NaCl + $H_2O$) noch nicht total ist. Dagegen ergiebt sich aus den alkalireicheren Mischungen die Leitfähigkeit des Natriumsyndiazotats folgendermaassen:

Mischung: $C_6H_5.N_2.Cl$ + 3 NaOH.

| | | |
|---|---|---|
| Umsetzung: | $C_6H_5.N_2.Cl$ + NaCl + NaOH $\mu$ (mittel) | 214.4 |
| | NaCl + NaOH » » | 177.7 |
| | Leitfähigkeit von $C_6H_5.N_2.ONa$ $\mu_{64}$ | 36.7 |

Die in gleicher Weise aus den noch alkalireicheren Mischungen ($C_6H_5.N_2.Cl$ + 4—6 NaOH) berechneten Werthe sind mit den obigen in folgender Tabelle zusammengestellt:

| | Gef. | abzuziehen für $\mu_{64}$ (NaCl + n NaOH) | $\mu_{64}$ $C_6H_5.N_2.ONa$ |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5.N_2.Cl$ + 3 NaOH | 214.4 | 177.7 | 36.7 |
| » + 4 » | 332.0 | 297.8 | 34.2 |
| » + 5 » | 452.3 | 415.5 | 36.8 |
| » + 6 » | 568.6 | 533.7 | 34.9 |

$\mu_{64}$ $C_6H_5.N_2.ONa$: im Mittel 35.6.

Dieser Werth ist natürlich insofern ungenau, als der durch die nothwendige Anwesenheit überschüssigen Natrons verursachte Rückgang der Dissociation einseitig auf (NaOH + NaCl) bezogen ist, während natürlich auch das Diazotat hiervon betroffen wird. Doch kann diese Abweichung nur gering sein; denn die Einzelwerthe 36.7, 34.2, 36.8 und 34.9 werden thatsächlich von dem stets wachsenden Ueberschuss des Natrons nicht merklich beeinflusst.

### Hydrolyse des normalen Natriumdiazotats.

Da die soeben ermittelte Leitfähigkeit des Syndiazotats bei constanter Verdünnung, aber wechselnder Menge des Alkalis ziemlich constant bleibt, so kann bei $v_{64}$ schon bei Anwesenheit von 1 Molekül über-

schüssigen Natrons das Diazotat nicht stark hydrolysirt sein, da gegentheiligen Falls bei steigender Natronmenge die Leitfähigkeit merklich zurückgehen würde; allein wenn man, selbst bei Ueberschuss von Alkali, die Leitfähigkeit im System ($C_6H_5 . N_2 . Cl + 3\,NaOH = C_6H_5 . N_2 . ONa + NaCl + H_2O$) bei steigender Verdünnung untersucht, so ergeben sich die folgenden, sehr bemerkenswerthen Resultate:

$C_6H_5 . N_2 . ONa + NaCl + NaOH.$

| v | $\mu$ (gef.) | $\mu$ (NaCl + NaOH) | $\mu C_6H_5.N_2.ONa$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 214.4 | 177.7 | 36.7 |
| 128 | 227.1 | ca. 180 | 47 |
| 256 | 258.0 | » 180 | 78 |
| [1024 | 301.3 | » 180 | 121] |

Da die Zahl $\mu(NaCl + NaOH)$ bei den grösseren Verdünnungen nicht bestimmt worden ist, so ist die hierfür eingesetzte Zahl (180) nur ein Annäherungswerth; ebenso ist der Werth bei $v_{1024}$ aus bekannten Gründen unsicher. Allein die gefundenen Zahlen lassen dennoch mit aller Sicherheit so viel erkennen, dass das anfangs nicht merklich hydrolysirte Natriumdiazotat mit steigender Verdünnung trotz Anwesenheit überschüssigen, also schützend wirkenden Alkalis so weitgehend hydrolytisch gespalten wird, wie dies bisher bei keinem anderen hydrolysirbaren Salze bekannt ist. Diese Verhältnisse treten, wie zu erwarten, noch mehr und deutlicher zu Tage bei Abwesenheit überschüssigen Alkalis und spielen eine besondere Rolle in System ($C_6H_5 . N_2 . OH + NaOH$) — oder mit anderen Worten, beim

### Uebergang von Diazoniumhydrat in Syndiazotat durch Natron.

Aequivalente Mengen von frisch bereiteter Diazoniumhydratlösung und Natronlauge ergaben bei 0°

$(C_6H_5 . N_2 . OH + NaOH)\ v_{60}\ \mu = 71.2.$

Dieser Werth zeigt, dass Diazoniumhydrat durch wässriges Alkali nicht unverändert bestehen bleibt, da in diesem Falle die Leitfähigkeit einer Lösung von Diazoniumhydrat mit Natronlauge in gleichmolekularen Mengen bei $v_{64}$ annähernd etwa 160, d. i. $\mu_{64}\,C_6H_5 . N_2 . OH = 34 + \mu_{64}\,NaOH = 126$ hätte betragen müssen. Ferner muss, da die Leitfähigkeit der Mischung sogar weit unter die des Natrons gesunken ist, sicher eine beträchtliche Salzbildung stattgefunden haben.

Bequemer beobachten lässt sich der Vorgang aber auch hier am System ($C_6H_5 . N_2 . Cl + 2\,NaOH$). Man hat sich hierbei zu erinnern, dass aus $C_6H_5.N_2.Cl + 1\,NaOH$ nahezu vollständig $C_6H_5.N_2.OH + NaCl$ wird, sodass das System $C_6H_5 . N_2 . Cl + 2\,NaOH$ thatsächlich die Reaction zwischen $C_6H_5 . N_2 . OH + NaOH$ darstellt. Daher ist an dieser Stelle das Ergebniss des Versuches I in der Reihe ($C_6H_5 . N_2 . Cl + n\,NaOH$) auf S. 1639 zu interpretiren.

Wird von dem daselbst gefundenen Werthe = 131.0 der Werth für NaCl bei $v_{64} = 59.1$ subtrahirt, so ergiebt sich für ($C_6H_5 . N_2 . OH + NaOH$) = 71.9 ein Werth, der mit dem aus der reinen Hydratlösung ($C_6H_5 . N_2 . OH + NaOH$) ermittelten sehr gut übereinstimmt und damit zugleich wieder bestätigt, dass auch Diazoniumchlorid durch Natron nahezu vollständig in Diazoniumhydrat übergeführt wird.

Diese Werthe (rund 71.5) zeigen aber auch, dass bei Abwesenheit überschüssigen Natrons Diazoniumhydrat noch nicht vollständig in normales Diazobenzolnatrium übergeht; denn dessen Leitfähigkeit ist bei $v_{64}$ zu 36 bestimmt worden. Obgleich nun zur genauen Berechnung des Zustandes im System ($C_6H_5.N_2.OH + 1\,NaOH$) die bis jetzt noch nicht bestimmbare Wanderungsgeschwindigkeit des normalen Diazo-Ions ($C_6H_5N_2O$) nöthig wäre, so lässt sich dennoch ziemlich genau bestimmen, dass die Umwandlung von $C_6H_5 . N_2 . OH$ in $C_6H_5 . N_2 . ONa$ durch 1 Mol. Natronlauge bei $v_{64}$ zu rund 80 pCt. erfolgt; denn nur unter dieser Annahme stimmt die Summa der für Diazoniumhydrat, Natronlauge und Diazobenzolnatrium berechneten Leitfähigkeitszahlen mit der gefundenen Zahl 71.5 überein.

Alsdann ergiebt sich nämlich der Werth $\mu = 70$:

80 pCt. $C_6H_5.N_2.ONa$ + 20 pCt. $C_6H_5.N_2.OH$ + 20 pCt. NaOH.
$^4/_5\ \mu\ 80$ + $^1/_5\ \mu\ 320$ + $^1/_5\ \mu\ 320$
32 + 13 + 25 = 70.

Jedes andere Verhältniss würde zu erheblich abweichenden Zahlen führen. Nehmen wir z. B. an, dass nur 70 pCt. Diazobenzolnatrium gebildet seien, so würde sich die viel zu grosse Zahl 83 ergeben:

70 pCt. $C_6H_5.N_2.ONa$ + 30 pCt. $C_6H_5.N_2.OH$ + 30 pCt. NaOH
$^7/_{10}\ \mu\ 91$ + $^3/_{10}\ \mu\ 213$ + $^3/_{10}\ \mu\ 213$
29 + 17 + 37 = 83.

Es besteht also das System $C_6H_5 . N_2 . OH + NaOH$ bei $v_{64}$ annähernd in folgendem Gleichgewichte:

ca. 20 pCt. ca. 80 pCt.

Im Sinne der Ionentheorie ist dies so auszudrücken: Während die Hydrat-Lösung $C_6H_5.N_2.OH$ bei $v_{64}$ zu etwa $^1/_4$ aus Hydroxyl- und Diazonium-Ionen, und zu etwa $^3/_4$ aus einem undissociirten Hydrat besteht, sind durch die Einwirkung gleicher Moleküle Natron rund $^4/_5$ Natron- und Syndiazo-Ionen $\left(\begin{matrix} C_6H_5 & O \\ | & | \\ N & N \end{matrix}\right)$ unter Salzbildung erzeugt worden.

Einfluss der Verdünnung auf das System

$$C_6H_5.N_2.OH + NaOH \rightleftarrows C_6H_5.N_2.ONa + H_2O.$$

Dass die Hydrolyse einer normalen Diazotatlösung selbst bei Anwesenheit von 1 Mol. überschüssigem Alkali bei zunehmender Verdünnung abnorm wächst, geht bereits aus den obigen Messungen des Systems ($C_6H_5.N_2.Cl + 3NaOH$) hervor; es war gefunden bezw. berechnet worden:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5.N_2.ONa + NaOH$ | v | 64 | 128 | 256 | 1024 |
| | $\mu$ | 36.7 | 47 | 78 | (121). |

Wie zu erwarten, werden normale Diazotatlösungen bei Abwesenheit von Alkali bei zunehmender Verdünnung ihrer wässrigen Lösungen aber noch weit mehr in die Hydrate $C_6H_5.N_2.OH$ und NaOH gespalten; denn es ergab sich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5.N_2.OH + NaOH$ | v | 60 | 125 | 650 |
| | $\mu$ | 71.2 | 98.9 | 147.2. |

Der hohe Werth $\mu_{650} = 147$ ist deshalb besonders wichtig, weil er sogar den der Leitfähigkeit des freien Natrons unter gleichen Bedingungen übertrifft. Dadurch wird geradezu bewiesen, dass durch Einwirkung von Wasser auf Syndiazotat nicht nur eine einfache Hydrolyse in (nicht leitendes) Syndiazohydrat und freies Natron stattfindet, sondern dass dieses primär erzeugte Syndiazohydrat secundär theilweise ionisirtes, leitendes Diazoniumhydrat erzeugt; denn nur auf die Anwesenheit dieses gut leitenden, stark basischen Hydrats kann der oben erwähnte Ueberschuss des Leitvermögens über den des Natrons zurückgeführt werden.

Dieses eigenthümliche Verhalten alkalischer Diazolösungen ist also wohl sicher Folge einer Hydrolyse des normalen Diazotats, die bei keinem anderen, hydrolytisch gespaltenen Salz so enorm mit der Verdünnung wächst. Die quantitative Untersuchung der Hydrolyse ist beim »Syndiazobenzolnatrium« zwar noch nicht möglich, da die aus dem stabilen Isodiazotat abzuleitende Ionenbeweglichkeit des Anions $C_6H_5N_2O$ noch unbekannt ist.

Günstiger und durchsichtiger aber liegen diese Verhältnisse, wie W. Semple berechnet hat, bei demjenigen normalen Diazotat, welches auch das einzige ist, das in fester Form rein erhalten werden konnte, bei dem Synnatriumsalz der Diazosulfanilsäure, $SO_3Na.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{N}.$
$NaO.\overset{\cdot\cdot}{N}$
Geht man von der wohl berechtigten Voraussetzung aus, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden (stereoisomeren) Ionen des Syn- und des Anti-Salzes ($SO_3.C_6H_4.N_2O$) gleich gross sind, so lässt sich aus den Gerilowski'schen Leitfähigkeitsbestimmungen der beiden Salze bei $0^0$ der hydrolytische Zersetzungsgrad (x) des Syn-

salzes bei den Verdünnungen (v) nach Walker[1]) bezw. Shields[2]) berechnen nach der für den vorliegenden Fall modificirten Formel

$$x = \frac{\mu_{Synsalz} - \mu_{Antisalz}}{\mu_{NaOH} - \mu_{Antisalz}},$$

wobei $\mu_{NaOH}$ (Grenzwerth der molekularen Leitfähigkeit) bei 0° zu 130 angenommen wurde. Hieraus ergiebt sich nach der Arrhenius'schen Gleichung, $\frac{k_3}{k_4} = \frac{v(1-x)}{x^2}$, wobei $k_3$ die Dissociationsconstante der betreffenden schwachen Säure und $k_4$ die Dissociationsconstante des Wassers bedeutet:

| v | $\mu_{Antisalz}$ | $\mu_{Synsalz}$ | 100 x | $k_3 : k_4$ |
|---|---|---|---|---|
| 8 | 37.3 | 37.4 | — | ∞ |
| 16 | 40.2 | 40.1 | 0.2 | fast nicht zu berechnen |
| 32 | 43.2 | 42.6 | 0.6 | 803.000 |
| 64 | 46.0 | 44.6 | 1.6 | 200.000 |
| 128 | 48.8 | 46.3 | 3.0 | 130.000 |
| 512 | 55.7 | 48.5 | 8.8 | 47.000 |

Aus diesen Zahlen folgt zunächst, dass das Synsalz der Diazobenzolsulfonsäure, $SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\cdots}{N}$, weit weniger hydrolytisch gespalten wird, als das Synsalz des einfachen Diazobenzols $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot ONa$, dass also der Syndiazocomplex in ersterem stärker sauer ist, als in letzterem[3]). Vor allem aber bemerkenswerth ist, dass $k_3 : k_4$ hier auch nicht annähernd constant ist, wie bei allen anderen hydrolytisch gespaltenen Salzen — wofür zum Vergleich die von Semple für KCN bei 24° aus Shield's Zahlen berechneten Werthe angeführt seien:

| | KCN | | | |
|---|---|---|---|---|
| v | 1 | 4.5 | 10 | 45 |
| 100 x | 0.31 | 0.72 | 1.12 | 2.35 |
| $k_3 : k_4$ | 103.000 | 80.000 | 70.000 | 80.000. |

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 319.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 167.

[3]) Bei dieser Gelegenheit werde in Kürze noch auf die Natur der aus Diazosulfanilsäure + 1 NaOH entstandenen Lösung zurückgekommen. Letztere zeigt nach Gerilowski einen sehr starken Dissociationsrückgang (von 72 Einheiten), woraus ich geschlossen habe, dass in ihr nicht ein Salz mit einer freien Diazoniumhydratgruppe, sondern nur ein solches mit einer freien Syndiazohydratgruppe ($\underset{\cdots}{N}$ nicht $NaSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\cdots}{N} \cdot OH$, sondern $NaSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\cdots}{N}$ $HO \cdot \underset{\cdots}{N}$) enthalten sein könne. Wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht, wird durch den in dieser Arbeit erbrachten Nachweis über die starke Dissociation der Diazoniumhydrate diese heftig bekämpfte Auffassung, zu der angeblich »nicht die geringste Veranlassung« vorliegen sollte (diese Berichte 29, 566), durchaus bestätigt, sicher aber die gegentheilige Diazoniumhydratformel unmöglich.

Der Quotient $k_3 : k_4$ ist nach dieser Methode natürlich stets nur ein grober Annäherungswerth und namentlich bei geringer Hydrolyse mit grossen Fehlerquellen behaftet. Während sich aber für die Blausäure und auch die Kohlensäure eine Constante ergiebt (für letztere rund 8000), erscheint das Syndiazohydrat in der Diazosulfanilsäure anfangs (bis $v_{16}$) annähernd unendlich stark und bei $v_{32}$ noch rund zehnmal stärker als Blausäure, sinkt aber bei steigender Verdünnung erheblich unter diesen Werth, wird also sogar schwächer als Blausäure.

Die Erklärung dieser »abnormen« Hydrolyse kann, wie im allgemeinen Theile bemerkt, nur auf der den normalen Diazohydraten R.N:N.OH specifischen Eigenthümlichkeit beruhen, sich in Folge der Massenwirkung des Wassers in zunehmendem Masse in die Ionen von Diazoniumhydraten zu verwandeln.

Dass aber auch umgekehrt das Verhalten des »Diazoniumhydrats« gegen Natron dieser Verbindung ganz eigenthümlich ist und keiner anderen Stickstoffbase zukommt, zeigen die folgenden Versuche mit anderen Basen, namentlich mit Piperidin, welches sich deshalb besonders gut zum Vergleich eignet, weil es fast dieselbe Stärke und molekulare Leitfähigkeit wie Diazoniumhydrat besitzt.

Piperidin(ium)hydrat-) und Natron bei 0°.

| | |
|---|---|
| a) Leitfähigkeit von Piperidin allein bei $v_{34}$ . . . | $\mu = 22.2$ |
| » » » » » $v_{64}$ . . . | $\mu = 27.7$ |
| b) » » Piperidin + 1 NaOH $v_{68}$ . . . | $\mu = 131.6$ |
| Dieselbe additiv berechnet, $\mu = 28 + 126 =$ . . . | 154.0 |
| Mithin Dissociationsrückgang | 22.4 |
| c) Leitfähigkeit von Piperidin + 2 NaOH bei $v_{64}$ . | $\mu = 249.3$ |
| Dieselbe additiv berechnet $\mu = 27.7 + 2 . 125$ . . | $= 277.7$ |
| Mithin Dissociationsrückgang | 28.4. |

Hieraus berechnet sich, dass die Mischung (Piperidiniumhydrat + 1 Natron) einen Gesammtrückgang der Dissociation von 14.6 pCt. erleidet, der sich durch ein zweites Molekül Natron nur um 3.8 pCt. vermehrt. Dieser Rückgang ist nun praktisch ausschliesslich dem Piperidin, d. i. der Umwandlung von dissociirtem Piperidiniumhydrat $C_5H_{10}NH_2' + OH'$ in nichtdissociirtes Piperidin $C_5H_{11}N$ und $H_2O$ zuzuschreiben[1]), und beträgt darnach durch 1 Molekül Natron ca. 80 pCt. des ionisirten Piperidins, bezw. durch ein zweites Molekül Natron noch weitere 20 pCt., sodass (Piperidin + 2 NaOH) nicht stärker leitet als Natron allein.

Dass hier völlig normale Verhältnisse vorliegen, ergiebt sich auch daraus, dass nach den Versuchen des Hrn. Kissel eine molekulare

[1]) Hierüber sind entscheidende Versuche im hiesigen Laboratorium im Gange.

Mischung von Monochloressigsäure (mit annähernd gleicher Affinitätsconstante wie Piperidin K = 0.155) und der wohl ebenso stark wie Natron dissociirten Salzsäure bei $v_{128}$ und 25° ebenfalls einen fast gleich starken Rückgang der Dissociation erleidet, nämlich 14.6 pCt. der Leitfähigkeit der Gesammtsäuren.

Die etwa gleich starken Basen Piperidin und Diazoniumhydrat verhalten sich also ganz verschieden gegen Natron, indem nur die letztere einer Salzbildung fähig ist[1]). Aber sogar weit schwächere, also gewissermaassen negativere Basen, zeigen unter gleichen Bedingungen nur eine äusserst geringe »Salzbildung«, wie nach Versuchen von Hrn. Kissel ersichtlich ist aus dem Verhalten von

Quecksilberäthylhydrat und Natron bei 25°.

| | | |
|---|---|---|
| Leitfähigkeit von $C_2H_5.Hg.OH$ allein bei $v_{64}$: | $\mu$ = | 1.7[2]) |
| » » NaOH allein bei $v_{64}$: | $\mu$ = | 212 |
| » » $C_2H_5.Hg.OH + NaOH$ ber. | | 213.7 |
| » » » » gef. | | 196 |
| Mithin Dissociationsrückgang: | | 18 |

Hieraus lässt sich, wie hier im Detail nicht ausgeführt werde, berechnen, dass durch Verschwinden von OH-Ionen und Bildung von Anionen ($C_2H_5HgO$) höchstens etwa 12 pCt. des Salzes $C_2H_5HgO.Na$ entstehen. Der Unterschied vom Hydrat $C_6H_5.N_2.OH$ ist frappant. Wenn eine Base, wie $HgC_2H_5.OH$, die zu den schwächsten gehört, und etwa 1000—10000mal negativer sein dürfte als Diazoniumhydrat, unter gleichen Bedingungen dennoch weit weniger Salz, d. i. Ionen ($C_2H_5HgO$), bildet, als das Hydrat $C_6H_5.N_2.OH$ Ionen ($C_6H_5N_2O$) erzeugt, so kann das viel stärker negative Anion der normalen Diazotate unmöglich analog, d. i. durch einfachen Uebertritt des Sauerstoffs an das so stark positive Diazonium entstehen; es muss hierbei vielmehr gleichzeitig eine intramolekulare Veränderung erfolgen, der zu Folge dieses Ion die Constitution $\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \vdots \\ O.N \end{matrix}$ besitzt.

Calorimetrische Versuche mit Diazoniumchlorid + Natron.

Die Bestimmung der bei Einwirkung von Natron auf Diazoniumchlorid entstehenden Wärmetönungen wurde nach dem Verfahren von Berthelot ausgeführt. Doch konnte nicht, wie hierbei üblich, mit $^1/_2$-Normal-Lösungen gearbeitet werden, da sich so concentrirte alkalische Diazolösungen rasch unter Stickstoffentwickelung zersetzen. Man erhält

[1]) Tetramethylammonhydrat + Natron wirken zu Folge eines Leitfähigkeitsversuches, wie zu erwarten, garnicht auf einander ein.

[2]) Bredig fand (Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 303) $\mu_{64}$ = 1.30, konnte aber die Base aus Quecksilberäthylchlorid und Silberoxyd nicht chlorfrei erhalten, was uns jedoch ohne Schwierigkeit gelang.

erst mit $^1/_5$-Normal-Lösungen messbare Werthe. Auch so musste noch die Lösung des Diazoniumchlorids möglichst kalt bereitet und dann möglichst rasch auf die Zimmertemperatur des Calorimeters gebracht werden. Versuche wurden gemacht mit 1 Mol. $C_6H_5.N_2.Cl$ + 1. 2, $2^1/_2$ und 3 Mol. NaOH. Da es sich hier hauptsächlich um relative Temperaturerhöhungen handelt, und da die erforderlichen, relativ grossen Mengen (ca. 20g) von Diazoniumchlorid sich schwer in ganz reinem Zustand darstellen lassen, so wurde bei den einzelnen Versuchsreihen (Zusatz wechselnder Mengen Natron) stets ein und dasselbe Präparat verwandt. Je 200 ccm der Lösungen des Salzes und der Lauge wurden vermischt, und die Temperatur stets nach der üblichen Zeit abgelesen, nach der sie bei den analog ausgeführten Bestimmungen der Neutralisationswärme das Maximum erreicht. Merkwürdigerweise erhöhte sich aber nach dieser Zeit die Temperatur in allen diesen Mischungen noch etwas mehr, und zwar mit zunehmender Concentration der Natronlauge in steigendem Maasse, um erst alsdann wieder zu sinken. Diese Maximaltemperaturen sind in folgender Tabelle bei der Versuchsreihe III unter b angegeben.

| | Temperaturerhöhungen: | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | (IIIb). | IV. | V. |
| $C_6H_5.N_2.Cl$ + NaOH | 0.294 | 0.334 | 0.342 | (0.352) | — | — |
| » + 2 » | 0.591 | 0.617 | 0.592 | (0.637) | — | — |
| » + $2^1/_2$ » | — | 0.668 | 0.628 | (0.718) | — | — |
| » + 3 » | 0.600 | — | 0.608 | (0.677) | 0.609 | 0.616 |
| » + 4 » | 0.561 | — | — | — | — | — |

Eine Erklärung für dieses abnorme Verhalten kann vorläufig nicht gegeben werden; aber so beträchtlich diese Differenzen auch an sich sind, so sind sie doch für den vorliegenden Fall nicht wesentlich. Denn die thermischen Zahlen zeigen trotzdem unzweideutig, dass eine erhebliche Wärmemenge erzeugt wird, nicht nur bei der Einwirkung von Natronlauge auf gleichmolekulare Mengen Diazoniumchlorid durch Bildung von Diazoniumhydrat und Chlornatrium, sondern auch, dass der Zusatz eines zweiten Moleküls Natron eine weitere Vergrösserung der Wärmemenge verursacht, und zwar um beinahe das Doppelte. Danach vollzieht sich also auch hiernach eine wahre Salzbildung gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.N_2.OH + NaOH = C_6H_5.N_2.ONa + H_2O.$$

Wie schon durch die elektrische Methode bewiesen worden ist, geht diese letztere Reaction aber durch nur 1 Mol. NaOH noch nicht quantitativ vor sich. Dies wird auch durch die calorimetrischen Versuche bestätigt, indem die für Mischung von Diazoniumchlorid mit $2^1/_2$ Mol. NaOH gefundene Temperaturerhöhung um 0.051 bezw. 0.036°, also rund um 8 pCt. grösser ist, als diejenige einer Mischung $C_6H_5.N_2.Cl$ mit 2 NaOH. Dass die Temperaturen, nachdem sie bei $2^1/_2$ Mol. Natron

ein Maximum erreicht haben, mit steigender Concentration der Natronlauge (3 und 4 Mol. Natron) ein wenig zurückgehen, ist wohl auf negative Dissociationswärme zurückzuführen. Doch können diese calorimetrischen Messungen wegen der Zersetzlichkeit der Diazolösungen überhaupt nur als Annäherungswerthe betrachtet werden. Bei eventueller genauer Prüfung dieser Verhältnisse von anderer Seite, die sehr erwünscht wäre, ist auf die Gefahr des Manipulirens mit grossen Mengen von Diazoniumchlorid aufmerksam zu machen.

Man ersieht aber schon durch diese calorimetrischen Annäherungsversuche:

Das Hydrat $C_6H_5.N_2.OH$ entwickelt mit Natron eine »Neutralisationswärme«, ganz ähnlich wie eine Säure. Da nun aber Diazoniumchlorid eine starke Base ist, so kann das säureähnlich fungirende Hydrat nicht identisch mit Diazoniumhydrat sein — es muss also bei der Salzbildung das durch Umstellung erzeugte oximähnliche Syndiazohydrat reagirt haben.

Ein erheblicher Theil dieser Versuche, namentlich die Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit und die calorimetrischen Messungen sind von dem Einen von uns (Davidson) in Ostwald's Laboratorium und unter specieller Mitwirkung des Hrn. Dr. Bredig ausgeführt worden, wofür auch an dieser Stelle unser bester Dank abgestattet sei.

---

## 267. R. List und M. Stein: Ueber die isomeren Chloride der *o*-Sulfobenzoësäure, ein interessanter Fall von Tautomerie.

(Eingeg. am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Schon vor längeren Jahren haben wir uns auf Veranlassung von C. Fahlberg mit dem näheren Studium des Patentes 35717 zur Darstellung des Benzoësäuresulfinides aus Sulfobenzoësäure beschäftigt. Nach diesem Verfahren erhält man durch Chloriren eines trocknen Gemisches der Alkalisalze der *o*- und *p*-Sulfobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid die Dichloride beider Säuren, die gegen trocknes Ammoniak ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen.

Während das *p*-Sulfobenzoësäuredichlorid glatt in das Diamid übergeführt wird, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}<\\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}CO\,Cl\ (1)\\ SO_2\,Cl\ (4)\end{matrix} + 4\,NH_3 = C_6H_4\begin{matrix}<\\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}CO\,NH_2\\ SO_2\,NH_2\end{matrix} + 2\,NH_4Cl\,,$$

giebt das *o*-Dichlorid das Ammonsalz des Benzoësäuresulfinids:

$$C_6H_4\begin{matrix}<\\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}CO\,Cl\ (1)\\ SO_2\,Cl\ (2)\end{matrix} + 4\,NH_3 = C_6H_4\begin{matrix}<\\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}CO\\ SO_2\end{matrix}> N\,.\,NH_4 + 2\,NH_4Cl.$$

Das Paradiamid ist unlöslich in Wasser, das Ammoniumsalz des Sulfinids sehr leicht löslich. Durch Filtriren der wässrigen Lösung und Fällen des Filtrates mit Mineralsäuren erhält man mithin reines Benzoësäuresulfinid.

Als wir zum näheren Studium dieser Reaction vom reinen *o*-sulfobenzoësauren Kalium ausgingen, zeigte es sich, dass die Ausbeute an Benzoësäuresulfinid weit hinter der nach der Gleichung theoretisch möglichen zurückblieb. Sie bewegte sich beständig in den Grenzen von 30—40 pCt. der Theorie. Da nun das Chlorid selbst aus dem Kaliumsalz in guter Ausbeute entstand, so musste die Reaction des Chlorids mit Ammoniak noch in anderem Sinne, als es die Gleichung ausdrückt, verlaufen.

Wenn man ein Molekül saures *o*-sulfobenzoësaures Kalium mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid verreibt, so wirken beide sofort heftig auf einander ein unter Bildung von *o*-Dichlorid, Phosphoroxychlorid, Chlorkalium und Salzsäure. Das gebildete Chlorkalium und Phosphoroxychlorid werden durch Schütteln mit Eiswasser entfernt, wobei die Temperatur unter + 20° zu halten ist, da das Dichlorid sehr empfindlich gegen Wasser ist, und das ölige Chlorid mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das Dichlorid stellt dann ein schweres, weingelbes Oel dar, vom spec. Gewicht 1.537 bei 15°, welches in starker Kältemischung allmählich fest wird, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder schmilzt.

Wird dieses Chlorid in ätherischer Lösung auf festes kohlensaures Ammoniak gegossen, so tritt eine lebhafte Reaction ein. Vertreibt man das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbad und nimmt die Masse mit wenig Wasser auf, so erhält man eine stark süsse, klare Lösung, aus der Salzsäure das Sulfinid in einer Ausbeute von 30—40 pCt. der Theorie ausfällt.

Um nun Aufschluss über das Reactionsproduct der fehlenden 60—70 pCt. zu erhalten wurde die vom Sulfinid abfiltrirte Lösung zur Entfernung des in derselben noch vorhandenen Sulfinids zunächst mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, und die freie Salzsäure durch Ammoniak neutralisirt. Das Chlorammonium wurde durch Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd in die heisse Lösung zerstört, vom gebildeten Chlorsilber wurde abfiltrirt, das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelammonium gefällt und die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft.

Aus der stark eingeengten Lösung schieden sich beim Erkalten kleine Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt

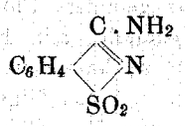
wurden. Die Analyse ergab, dass es das Ammoniumsalz der *o*-Cyanbenzolsulfonsäure war:

$C_6H_4 < \begin{matrix} CN \\ SO_2.ONH_4 \end{matrix}$ ; Ber. S 16.00, N 14.00.
Gef. » 15.90, » 14.00.

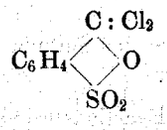
Beim Behandeln des Salzes mit Phosphorpentachlorid entstand ein festes Chlorid, das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid, welches, aus Aether umkrystallisirt, in grossen Krystallen vom Schmp. 69—70° erhalten wurde.

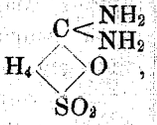
$C_7H_4NSO_2Cl$. Ber. Cl 17.6, S 15.9.
Gef. » 17.2, » 15.3.

Das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid wurde bereits von Jesurun[1]) als Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäuresulfinid gewonnen. Der von uns erhaltene Körper stimmte mit dem Jesurun'schen vollkommen überein. Wie dieser gab er mit Ammoniak Pseudosaccharinamid[2]), welches durch Kochen mit Soda quantitativ in Benzoësäuresulfinid überging:



$+ H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} > N.NH_4.$

Die Reactionsproducte von Ammoniak auf das ölige Chlorid der *o*-Sulfobenzoësäure sind demnach Benzoësäuresulfinidammonium und *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium. Schliesst man aus beiden Producten auf die Constitution des Chlorides, so kommt man zu der Schlussfolgerung, dass das ölige *o*-Sulfobenzoësäurechlorid eine Mischung von zwei isomeren Chloriden ist, von denen das eine eine symmetrische Structur, entsprechend der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,Cl \\ SO_2Cl \end{matrix}$, das andere eine unsymmetrische: 

besitzt. Das symmetrische Dichlorid liefert intermediär ein Diamid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.NH_2 \\ SO_2.NH_2 \end{matrix}$, welches sich sofort in das Ammoniumsalz des Benzoësäuresulfinids umlagert, das unsymmetrische Dichlorid ein unsymmetrisches Diamid, 

, das sogleich in *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium übergeht. Von dem symmetrischen Chlorid sind nach den Versuchen ca. 30—40 pCt., von dem unsymmetrischen 60—70 pCt. im Rohchlorid enthalten.

[1]) Diese Berichte **26**, 2288. [2]) ibid. **26**, 2296.

Inzwischen sind von Remsen und seinen Schülern verschiedene Untersuchungen über die Chloride der Sulfobenzoësäure angestellt und veröffentlicht worden[1]). Es ist Remsen geglückt, direct aus dem Rohchlorid die beiden isomeren Chloride zu isoliren, von denen er dem einen, vom Schmp. 79°, die symmetrische, dem andern, vom Schmp. 21—22°, die unsymmetrische Constitution zuspricht.

Wie wir festgestellt haben, hat Remsen nur das Chlorid vom Schmp. 79° im Zustande völliger Reinheit in den Händen gehabt, während sein unsymmetrisches Chlorid ein Gemenge von symmetrischem und unsymmetrischem gewesen ist. Der Schmelzpunkt des reinen unsymmetrischen Chlorids liegt bei 40°. Die Schlussfolgerungen, die Remsen aus den Reactionen seines niedrig schmelzenden Chlorides zieht, sind daher falsch. Da die Untersuchungen Remsen's ausserdem viele Unrichtigkeiten enthalten, der Forscher aber selbst in seiner letzten Untersuchung aus dem Jahre 1896 die Richtigkeit seiner früheren Beobachtungen versichert, so sehen wir uns veranlasst, unsere Versuchsergebnisse, die zum grössten Theil vor den Publicationen Remsen's und seiner Schüler fertig abgeschlossen waren[2]), hiermit zu veröffentlichen. Ehe wir auf die näheren Reactionen beider Chloride eingehen, möchten wir vorausschicken, dass wir in den beiden physikalisch durchaus verschiedenen Chloriden ein hochinteressantes Beispiel tautomerer Verbindungen haben. Jedes einzelne Chlorid reagirt bald im Sinne der symmetrischen Structur, $\begin{matrix}\cdot CO\,Cl\\ \cdot SO_2\,Cl\end{matrix}$, bald im Sinne der unsymmetrischen $SO_2\!<\!\begin{matrix}C:Cl_2\\ O\end{matrix}$. Aehnliche merkwürdige Fälle von Tautomerie sind neuerdings für die Chloride gewisser zweibasischer Säuren, wie Bernsteinsäure und Phtalsäure, festgestellt worden[3]). Ihrer Art nach sind diese Fälle analog den Tautomerieerscheinungen beim *o*-Phtalaldehyd, welches sich leicht in Phtalid umlagert, oder den Tautomerieen der *o*-Phtalaldehydsäuren, die bald als Aldehyde, bald als Oxylactone[4]) reagiren.

W. Wislicenus hat für diese analogen Tautomerieerscheinungen den Namen »Lactontautomerie« vorgeschlagen[5]). Während jedoch bei der Phtalsäure und Bernsteinsäure nur eine Chloridform existenzfähig ist, die im tautomeren Sinne reagirt, sind bei der *o*-Sulfobenzoësäure beide desmotrope Formen vorhanden. Da jedoch jedes Chlorid

[1]) Americ. chem. Journ. **17**, 308; **18**, 790.

[2]) Noch schwebende Patentanmeldung F 8527 VI 112b vom 24. April 1895.

[3]) Diese Berichte **21**, Ref. 610; **24**, Ref. 319.

[4]) Diese Berichte **29**, 2030.

[5]) F. Ahrens, Sammlung chemischer Vorträge. Wislicenus, Ueber Tautomerie.

tautomer, d. h. bald im Sinne der symmetrischen, bald im Sinne der unsymmetrischen Formel reagirt, ist es nicht möglich, die Constitution jedes Chlorides mit Hülfe der chemischen Umsetzungen sicher zu stellen.

Trotzdem beide Chloride sich durch ihre Reactionen als Atomgruppirungen kennzeichnen, die durch einen intramolekularen Bindungswechsel leicht in einander übergehen, ist es uns bisher nicht geglückt, die beiden Chloride direct in einander überzuführen. Die von Remsen aufgestellte Behauptung, dass das unsymmetrische Chlorid beim Behandeln mit Ammoniak symmetrisches Chlorid gäbe, sich darin umlagere, ist, wie wir später näher darlegen werden, unrichtig. Die beiden desmotropen Formen des Sulfobenzoësäurechlorides weichen in dieser Hinsicht wesentlich ab von den desmotropen Enol- und Keto-Formen der Acetessigsäureester und Acetbernsteinsäureester, von denen sich erstere nach Schiff bei Gegenwart geringer Mengen gewisser Substanzen[1]), letztere nach Knorr in Lösung oder im Schmelzfluss[2]), leicht in einander überführen lassen.

In einem Punkte unterscheiden sich beide Chloride scharf in ihrer Reactionsfähigkeit. Das bei 79° schmelzende Chlorid zeigt in seinem Verhalten zu anderen Reagentien eine gewisse Reactionsträgheit, das bei 40° schmelzende Chlorid reagirt ausserordentlich lebhaft mit anderen Agentien, gleichsam als ob es Bindungen im Zustand starker Spannung enthielte. Wir wollen deshalb die Bezeichnung symmetrisches und unsymmetrisches Chlorid fallen lassen und an Stelle dessen das bei 79° schmelzende Chlorid als »stabiles«, das bei 40° schmelzende als »labiles« bezeichnen.

### Darstellung des stabilen Chlorides der *o*-Sulfobenzoësäure.

Remsen und seine Schüler vermochten durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation des Rohchlorides aus Petroläther oder Chloroform bei starker Kälte das Chloridgemenge allmählich in zwei verschiedene Krystallformen aufzulösen, die durch Auslese und Umkrystallisiren gereinigt werden konnten. Es gelang ihnen so, die stabile Form rein zu erhalten. Einen besseren Weg fand Remsen in dem verschiedenen Verhalten der Chloride gegen Ammoniak. Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak geht die labile Form sofort in *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium über, die stabile hingegen wird sehr langsam zersetzt und in Benzoësäuresulfinidammonium übergeführt. Wird daher eine chloroformische oder ätherische, stark gekühlte Lösung des Rohchlorides nur kurze Zeit mit verdünntem wässrigem Ammoniak geschüttelt, bis die wässrige Lösung eben süss zu schmecken beginnt,

[1]) Diese Berichte **31**, 602. [2]) Diese Berichte **30**, 2389.

die ätherische Schicht dann rasch mit Salzsäure geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und verdunsten gelassen, so krystallisiren daraus grosse Krystalle mit hohlen, unvollständig ausgebildeten Flächen, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 79° schmelzen. Der Schmelzpunkt ändert sich beim weiteren Umkrystallisiren aus Petroläther oder nochmaliger Behandlung der ätherischenLösung nicht mehr. In Aether und Chloroform ist das Chlorid sehr leicht löslich, in heissem Petroläther schwer löslich und krystallisirt daraus beim raschen Erkalten in Nadeln, beim langsamen Verdunsten in grösseren, tafelartigen Krystallen. Die Krystalle verwittern allmählich an der Luft und gehen unter Salzsäureabgabe in *o*-Sulfobenzoësäure über.

Auch das verschiedene Verhalten beider Chloride gegen Alkohol in der Kälte bietet, wie wir später sehen werden, ein Mittel, aus dem Rohchlorid das reine stabile Chlorid darzustellen.

Darstellung des labilen Chlorides der *o*-Sulfobenzoësäure.

Der Weg zur Isolirung der reinen Chloride durch fractionirte Krystallisation des Rohchlorides aus Petroläther in der Kälte führt wohl zur reinen stabilen Form, nicht aber zur reinen labilen. Man erhält sie immer nur in Büscheln von Nädelchen vom Schmp. 21—22°, der sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht ändert. Das so erhaltene unsymmetrische Chlorid Remsen's stellt ein constantes Gemenge von stabiler und labiler Form dar.

Zur Gewinnung der reinen labilen Form führte uns das verschiedene Verhalten beider Chloride bei höherer Temperatur unter vermindertem Druck. Bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt, zerfallen beide Chloride glatt in *o*-Chlorbenzoylchlorid und schweflige Säure. Dieselbe Zersetzung erleidet das stabile Chlorid auch beim Erhitzen unter vermindertem Druck, während die labile Form unter diesen Verhältnissen unzersetzt destillirt.

Das ölige Rohchlorid wurde bei 20—30 mm Druck im Paraffinbad destillirt. Die Vorlage enthielt ein schwach gelb gefärbtes Oel, das in der Hauptsache aus labilem Chlorid und *o*-Chlorbenzoylchlorid bestand. Beim Abkühlen des Destillats in einer Kältemischung schied sich das labile Chlorid in prächtigen Krystallen von tafelartigem Habitus ab. Dieselben wurden durch Absaugen und Abpressen getrennt und aus Aether oder viel Petroläther umkrystallisirt. Das labile Chlorid schmilzt bei 40°. Der Schmelzpunkt bleibt auch bei mehrfachem Umkrystallisiren constant.

$C_7H_4SO_3Cl_2$. Ber. Cl 29.7, S 13.4.
Gef. » 29.6, » 13.5.

Zum Nachweise des aus dem stabilen Chlorid entstandenen *o*-Chlorbenzoylchlorids wurde ein Theil des Destillates mit Wasser gekocht. Hierbei schied sich *o*-Chlorbenzoësäure in charakteristischen

Nadeln vom Schmp. 137° aus. Mit wässrigem Ammoniak gab das Destillat *o*-Chlorbenzamid (Schmp. 139°).

Noch auf andere Weise ist es uns geglückt, die labile Form des Chlorides zu erhalten. Werden neutrales *o*-sulfobenzoësaures Kalium und Phosphoroxychlorid im Verhältniss ihrer Molekulargewichte gemischt und im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf 130° erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen weder Druck, noch Geruch nach schwefliger Säure und Chlorbenzoylchlorid. Der Rohrinhalt, mit Eiswasser aufgenommen, hinterlässt ein festes Chlorid, das, aus Petroläther umkrystallisirt, die bekannten Krystalle des labilen Chlorides vom Schmp. 40° zeigt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der Theorie, wenn man den Process nach der Gleichung verlaufend annimmt: $C_7H_4SO_5K_2 + POCl_3 = C_7H_4SO_3Cl_2 + KPO_3 + KCl$.

Wir erwarteten, auch aus dem Anhydrid der *o*-Sulfobenzoësäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>O$ [1]), durch mässiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid ausschliesslich zur labilen Chloridform zu gelangen. Der Versuch belehrte uns jedoch, dass gleichzeitig beide Chloride entstanden. P. Fritsch [2]) glaubt beim Erhitzen des Anhydrides mit Pentachlorid auf 170° und Destillation im Vacuum ausser *o*-Chlorbenzoylchlorid die stabile Form erhalten zu haben. Nach obigen Versuchen ist es aber zweifellos, dass nach dieser Art der Darstellung nur die labile Form entstehen kann und das gebildete *o*-Chlorbenzoylchlorid nur auf die Zersetzung der stabilen Form zurückzuführen ist.

Das labile Chlorid ist sehr leicht löslich in Aether und Chloroform, leichter löslich als das stabile in heissem Petroläther, woraus es in centimeterlangen, prismatisch tafelartigen Krystallen beim Abkühlen und allmählichen Verdunsten der gesättigten Lösung auskrystallisirt.

An der Luft zerfallen die Krystalle rasch unter Bildung von Salzsäure und Sulfobenzoësäure.

Krystallformen beider Chloride. Hr. Zirngiebl, Assistent des Hrn. Prof. Groth in München, hatte die Güte, beide Chloride krystallographisch und optisch eingehend zu untersuchen. Er kennzeichnet dieselben also:

Labiles Chlorid (Schmp. 40°). Krystallform: rhombisch. $a:b:c = 1.8103:1:2.0997$.

Beobachtete Formen: a (100); c (001); m (110); s (101); t (102); u (103).

Die Krystalle sind nach a (100) tafelartig und erreichen eine Grösse von 1 qcm bei einer Dicke von 2 mm. Die Reflexe sind gut.

[1]) Diese Berichte **22**, 758. [2]) Diese Berichte **29**, 2299.

Weder das Pinakoïd (010), noch Pyramidenflächen wurden beobachtet.

Spaltbarkeit nach c (001) ziemlich vollkommen; Ebene der optischen Axen a (100); Axenwinkel $60^0$ 57 in Luft. Spitze Bisectrix c = Axe. Doppelbrechung sehr stark, negativ $r > \varrho$.

Stabiles Chlorid (Schmp. $79^0$). Krystallsystem: monoklin. $a : b : c = 1.8521 : 1 : 2.0057$. $\beta = 89^0\ 28'$.

Beobachtete Formen: a (100); b (010); c (001); m (110); n (210); s (101); t (102); v ($\bar{1}01$); p ($\bar{1}22$).

Die Krystalle gleichen den vorigen in manchen Exemplaren vollständig im Habitus. Kleine Krystalle sind aber gewöhnlich nach dem vorderen und hinteren Hemidoma keilförmig ausgebildet und zeigen dann die Symmetrieebene b (010) und die hintere Hemipyramide p ($\bar{1}22$) sehr schön, während die Basis fast vollständig fehlt. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene um $1^0$ gegen die c-Axe geneigt im stumpfen Winkel $\beta$, Axenwinkel $60^0\ 10'$ in Luft. Spitze Bisectrix b = Axe. Doppelbrechung sehr stark, positiv $r > \varrho$.

Vergleichende Winkeltabelle:

| | Labiles Chlorid | | | Stabiles Chlorid | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Kanten | Gemessen | Berechnet | Kanten | Gemessen | Berechnet |
| a : m | (100) : (110) | * $61^0$ 5′ | — | (100) : (110) | * $61^0$ 38′ | — |
| a : s | (100) : (101) | * $40^0$ 46′ | — | (100) : (101) | * $42^0$ 31′ | — |
| a : v | — | — | — | (100) : ($\bar{1}01$) | * $43^0$ 1′ | — |
| a : t | (100) : (102) | $59^0$ 52′ | $59^0$ 53′ | (100) : (102) | $61^0$ | $61^0$ 8′ |

* Die Werthe wurden zur Berechnung benutzt.

Somit zeigen die Krystallformen beider Chloride eine ganz überraschende Aehnlichkeit. Die Krystalle des monoklin krystallisirenden stabilen Chlorides nähern sich in ihren Symmetrieverhältnissen, sowohl in rein geometrischer, als optischer Beziehung, ganz auffallend den Krystallen des rhombisch krystallisirenden, labilen Chlorides.

Versuche zur Ueberführung der Chloride in einander. Bei der ausserordentlichen Annäherung der krystallographischen Formen sollte man erwarten, durch Locken mit Krystallen der einen Form in der Lösung der anderen einen richtenden Einfluss auszuüben. Alle nach dieser Richtung unternommenen Versuche waren erfolglos. Wirft man die Krystalle der einen Form in die Lösung der anderen, so krystallisirt ein Mischproduct aus, dessen Schmelzpunkt zwischen beiden Chloriden liegt. Mischt man die reinen Chloride trocken im Verhältniss, wie sie im Rohchloride vorhanden

sind, so verflüssigt sich die Masse unter schwacher Wärmeabgabe, und es entsteht ein Oel von den Eigenschaften des ursprünglichen Rohchlorids. Auch durch Erhitzen auf höhere Temperatur ist es nicht möglich, beide Chloride in einander überzuführen.

Ebenso wenig vermögen chemische Eingriffe: Zufügung von geringen Mengen von Reagentien, wie Wasser, Alkohol und Ammoniak, die eine Reaction im Sinne einer bestimmten Constitution begünstigen, auf die Lösung jedes Chlorides einen bestimmenden Einfluss auszuüben. Nach dem Verdunsten krystallisirt immer das gelöste Chlorid unverändert in seinen Eigenschaften heraus. Nach der früher erwähnten Darstellung für die labile Form erschien es nicht ausgeschlossen, dass die stabile Form durch längeres Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in die labile überginge. Das stabile Chlorid wurde jedoch durch Phosphoroxychlorid garnicht verändert.

Verhalten der Chloride gegen Wasser: Beide Chloride zersetzen sich allmählich mit kaltem Wasser in *o*-Sulfobenzoësäure und Salzsäure, die labile Form bei weitem schneller, als die stabile; in kochendem Wasser geht diese Zersetzung beim labilen explosionsartig, beim stabilen rasch vor sich.

Verhalten gegen Ammoniak: Das stabile Chlorid zersetzt sich in der Kälte mit wässrigem Ammoniak sehr langsam. Erst beim Kochen damit liefert es quantitativ das Ammoniumsalz des Benzoësäuresulfinids. Die labile Form zersetzt sich sofort, schon in der Kälte, explosionsartig, mit starkem Zischen und grosser Wärmeabgabe. Hierbei entsteht in der Hauptsache *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium neben geringen Mengen Benzoësäuresulfinidammonium. Auch Remsen hat die Bildung beider Producte beobachtet. Er hat ferner gefunden, dass sein niedrig schmelzendes Chlorid (Schmp. 21—22°), in Aether gelöst, kurze Zeit mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, in der ätherischen Lösung ein Chlorid zurückliess, welches beim Verdunsten des Aethers Krystalle vom Schmp. 78—79°, also die stabile Chloridform, gab. Aus diesen Beobachtungen folgert Remsen[1]), dass sich die »labile« Form durch Ammoniak in die »stabile« umwandele. Für uns ist diese Reaction der beste Beweis, dass Remsen's niedrig schmelzendes Chlorid ein Gemenge von labiler und stabiler Form war. Das reine labile Chlorid vom Schmp. 40° vermag sich nicht in die stabile Form mit Ammoniak umzulagern. Allerdings reagirt es mit Ammoniak in tautomerem Sinne. Man erhält neben dem Hauptproduct, *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium, ca. 7—8 pCt. der theoretisch möglichen Menge an Benzoësäuresulfinidammonium. Zerstört man aber in einer ätherischen Lösung des reinen labilen Chlorids durch ganz kurzes Schütteln mit Ammoniak das Chlorid partiell, so

[1]) Americ. Chem. Journ. 18, 806.

erhält man durch Verdunsten der ätherischen Lösung immer wieder die charakteristischen Krystalle der labilen Form vom Schmp. 40°, keine Spur des stabilen Chlorides, wie folgender Versuch beweist:

10 g labiles Chlorid (Schmp. 40°) wurden in Aether gelöst und die stark durch Eis gekühlte ätherische Lösung erst mit stark verdünntem wässrigem Ammoniak, darauf mit Salzsäure geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdunsten des Aethers hinterblieben 3.48 g Chlorid vom Schmp. 40°, die durch Umkrystallisiren aus Petroläther 1.98 g der charakteristischen Krystalle der labilen Form gaben. Die wässrige Lösung gab, eingedampft und gefällt, 0.31 g Sulfinid = 7.3 pCt. der Theorie. Das so gewonnene labile Chlorid lieferte in gleicher Weise mit Ammoniak geschüttelt 0.12 g Sulfinid = 8 pCt. der Theorie, die übrige Menge labilen Chlorids war völlig in *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium übergeführt. Man könnte den Einwand machen, dass die labile Form vom Schmp. 40° ein constantes Gemenge beider Chloride mit, obigen Versuchen entsprechend, 8 pCt. stabilem Chlorid sei. Dieser Einwand wird aber dadurch widerlegt, dass beim partiellen Zersetzen des labilen Chlorids mit Ammoniak sich der Schmelzpunkt nicht ändert. Bei der ausserordentlichen Reactionsverschiedenheit der Chloride gegen Ammoniak hätte sich unbedingt die stabile Form, wenn sie vorhanden wäre, anreichern und der Schmelzpunkt ändern müssen.

Das aus Alkohol in Nadeln krystallisirende *o*-cyanbenzolsulfosaure Ammonium, $C_6H_4<\overset{CN}{SO_2}.ONH_4$, lässt sich nach unseren Versuchen aus den ammoniakalischen Mutterlaugen von der Herstellung des stabilen Chlorids leicht rein erhalten, wenn man diese zur Trockne verdampft und den Trockenrückstand aus 90-procentigem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Wir erklärten uns die Entstehung von Benzoësäuresulfinid neben der Cyanbenzolsulfosäure aus dem labilen Chlorid anfänglich so, dass die *o*-Cyanbenzolsulfosäure selbst leicht in Benzoësäuresulfinid überginge, ähnlich, wie sich nach Hoogewerff und van Dorp[1]) *o*-Cyanbenzoësäure in Phtalimid umwandeln lässt. Die in dieser Richtung angestellten Versuche, durch Erhitzen auf höhere Temperatur und unter Druck die *o*-Cyanbenzolsulfosäure in Benzoësäuresulfinid überzuführen, hatten jedoch nicht den gewünschten Erfolg.

Verhalten gegen Anilin. Reagirt schon die labile Form des Chlorids gegen Ammoniak im zweifachen Sinne, so treten im Verhalten gegen Anilin die Erscheinungen der Tautomerie bei beiden Formen auf. Nach Remsen's Untersuchungen entstehen bei der Einwirkung von Anilin auf die Chloride die Körper:

[1]) Rec. d. tr. chim. d. Pays-Bas 11, 84.

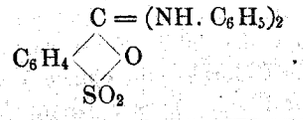
1. ein symmetrisches Anilinproduct der Constitution

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5\\SO_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5\end{matrix},$$

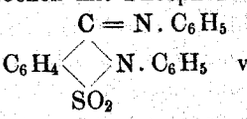
das eigentliche *o*-Sulfobenzoësäureanilid vom Schmp. 195°. Es ist in Alkohol und Aether und wässrigen Aetzalkalien leicht löslich, in Wasser unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt es in Nadeln;

2. das um ein Anilinmolekül ärmere *o*-Sulfobenzoësäureanil $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.C_6H_5$, der Phenyläther des Benzoësäuresulfinids; krystallisirt aus Alkohol und Aether in Nadeln vom Schmp. 189—190°, ist in kochendem Wasser und wässrigen Alkalien vollkommen unlöslich;

3. ein unsymmetrisches Anilinproduct der Constitution



Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 270—280°, ist löslich in Alkohol und Aether, daraus in prismatischen Krystallen krystallisirend, löslich in wässrigen Alkalien und kochendem Wasser. Aus Wasser krystallisirt es in würfelförmigen Formen.

Die Constitution der drei Anilinproducte ist eingehend von Remsen begründet worden. Durch eine höchst interessante Reaction ist es ihm gelungen, das symmetrische Anilinproduct in das unsymmetrische überzuführen und dadurch die Beziehung beider Anilide klarzulegen. Beide Anilinproducte gehen beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in dasselbe Dianil der Constitution  vom Schmp. 189.5° über, welches durch anhaltendes Kochen mit Eisessig in das unsymmetrische Anilinproduct umgewandelt wird[1]).

Hinsichtlich der Darstellung der Anilinproducte haben wir uns genau an Remsen's Vorschrift gehalten, haben aber im Gegensatz zu ihm gefunden, dass sowohl die stabile, als auch die labile Chloridform alle drei Anilinproducte giebt. Nach Remsen entsteht aus dem stabilen Chlorid nur das symmetrische Anilinproduct. Wir erhitzten 10 g des in Aether gelösten, reinen, stabilen Chlorids mit 18 g Anilin auf dem Wasserbad. Die Reaction trat erst allmählich ein, nachdem aller Aether verdunstet war. Die Masse wurde fest. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wurde sie mit Salzsäure-haltigem Wasser gewaschen, abgesaugt und der noch feuchte Rückstand in Alkohol

[1]) Americ. Chem. Journ. 18, 809.

gelöst. Die concentrirte alkoholische Lösung gab beim Erkalten zwei verschiedene Krystallformen, die leicht mechanisch zu trennen waren: in der Hauptsache compacte Krystalle, die sich durch weiteres Umkrystallisiren als symmetrisches Anilinproduct vom Schmp. 195° erwiesen, ferner leichte Nädelchen und Blättchen vom Schmp. 189—190°, unlöslich in kalter Natronlauge, das *o*-Sulfobenzoësäureanil, und endlich, aus den Mutterlaugen durch weiteres Einengen, weisse, in Natronlauge lösliche Warzen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren die charakteristischen Formen des unsymmetrischen Anilids gaben. Die drei Anilinproducte entstanden in folgenden Mengen:

10 g stabiles Chlorid gaben 4.96 g symmetrisches Anilid, 1.98 g Sulfobenzoësäureanil, 3.39 g unsymmetrisches Anilid.

Das labile Chlorid reagirt ausserordentlich heftig mit Anilin, sodass es geboten erscheint, das Chlorid in viel Aether zu lösen und das Anilin allmählich in die stark gekühlte, ätherische Chloridlösung einzutragen. Bei der Reaction scheiden sich die Anilinproducte sofort aus. Im Uebrigen war die Behandlung wie beim stabilen Chlorid. Das Mengenverhältniss der entstehenden drei Anilinproducte stellt sich beim labilen Chlorid wie folgt:

Aus 10 g labilem Chlorid wurden erhalten: 5.42 g symmetrisches Anilid, 1.34 g Sulfobenzoësäureanil, 6.31 g unsymmetrisches Anilid.

Die Versuche wurden vielfach wiederholt, ohne andere Resultate zu geben. Remsen führt die Bildung des symmetrischen und unsymmetrischen Anilids aus der labilen Form bei der Einwirkung von Anilin, ähnlich wie bei der Reaction mit Ammoniak, auf die Umwandlung des labilen in das stabile Chlorid zurück. Diese Schlussfolgerung erscheint uns nicht richtig. Das Verhalten beider Chloride gegen Anilin ist analog dem Verhalten gegen Ammoniak. Das stärkere Hervortreten der tautomeren Erscheinungen bei der Einwirkung von Anilin auf beide Chloride ist eine Folge der geringeren Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Ammoniak, sobald diese durch Phenylgruppen vertreten sind.

Verhalten gegen Alkohol: Die Einwirkung von Alkohol auf das Rohchlorid ist von Remsen und Dohme[1]) näher studirt worden. Sie geben dafür folgende Reactionsgleichungen:

1. In der Kälte: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,Cl\\SO_2\,Cl\end{matrix} + ROH = C_6H_4<\begin{matrix}CO\,O\,R\\SO_2\,Cl\end{matrix} + HCl.$

Es bildet sich das Estersulfochlorid. Bei längerem Kochen mit überschüssigem Alkohol schreitet die Reaction weiter. Es entsteht die Estersulfosäure.

2. In der Wärme:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOR\\SO_2Cl\end{matrix} + 2ROH = C_6H_4<\begin{matrix}COOR\\SO_2.\,OH\end{matrix} + R_2O + HCl.$$

[1]) Americ. Chem. Journ. **11**, 341.

Dohme hat so einige Estersulfochloride und Estersäuren, sowie deren Salze dargestellt und beschrieben. Für uns kommt nur die Frage in Betracht, ob sich beide Chloride verschieden gegen Alkohol verhalten. Im Allgemeinen gelten für beide Formen obige Gleichungen. Nur reagirt das labile Chlorid mit Alkohol ungleich heftiger, als das stabile. Es bildet sich aus ersterem sofort unter starker Erwärmung das Estersulfochlorid. Das Sulfochlorid ist ziemlich empfindlich gegen Alkohol und Wasser und geht damit schon nach geringem Erwärmen oder längerem Stehen in der Kälte in die Estersulfosäure über.

Bei der geringen Reactionsfähigkeit des stabilen Chlorids gegen Alkohol, gelingt es deshalb nicht, das intermediär gebildete Estersulfochlorid zu fassen. Löst man das reine stabile Chlorid in Alkohol, so geht es ohne Erwärmen in Lösung. Nach mehrtägigem Stehen erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser den grösseren Theil des Chlorids unverändert zurück, während das Estersulfochlorid aus dem in Reaction getretenen Theile schon in die Estersulfosäure umgewandelt ist, die in Wasser leicht löslich ist. Erhitzt man hingegen die alkoholische Lösung des stabilen Chlorids kurze Zeit, so schreitet die Reaction immer gleich bis zur Bildung der Estersulfosäure fort. Aus der nur in Form eines stark sauren Syrups erhältlichen Estersulfosäure lässt sich leicht das schön krystallisirende Natriumsalz gewinnen. Neutralisirt man die bei der Einwirkung von Alkohol auf die Chloride erhaltenen Lösungen, nach vorherigem Verdünnen mit Wasser, mit Soda, bringt die Lösungen zur Trockne, extrahirt den Trockenrückstand mit Alkohol und versetzt die alkoholischen Lösungen mit Aether bis zur beginnenden Trübung, so scheiden sich seidenglänzende Nädelchen von *o*-äthylsulfobenzoësaurem Natrium vom Schmp. 206—207° aus.

$C_9H_9SO_5Na$. Ber. Na 9.1. Gef. Na 9.1.

In Wasser ist das Natriumsalz ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt daraus mit 2 Molekülen Krystallwasser:

$C_9H_9SO_5Na + 2\,H_2O$. Ber. Na 8.0, $H_2O$ 12.5.
Gef. » 8.0, » 12.4.

Das Esternatriumsalz lässt sich rasch aus beiden Chloriden erhalten, wenn man die alkoholische Lösung derselben mit alkoholischem Natron versetzt. Beim labilen Chlorid scheidet sich sofort, beim stabilen erst bei längerem Erwärmen Kochsalz ab. Das Filtrat davon giebt, mit Aether versetzt, die bekannten Nädelchen des Natriumsalzes. Das Esternatriumsalz giebt beim Chloriren mit Phosphorpentachlorid dasselbe Estersulfochlorid, welches aus dem labilen Chlorid mit Alkohol erhalten wird. Das Estersulfochlorid wird durch trocknes Ammoniak in den von uns schon früher beschriebenen *o*-Sulfamin-

benzoësäureester[1]) übergeführt, der, mit kohlensauren Alkalien gekocht, glatt in das Alkalisalz des Benzoësäuresulfinids umgewandelt wird. Man kann daher aus dem Rohchlorid der *o*-Sulfobenzoësäure durch auf einander folgende Behandlung mit Alkohol und trocknem gasförmigem resp. kohlensaurem Ammoniak und Kochen des erhaltenen Zwischenproductes mit Soda, sowie Fällen der Lösung mit Salzsäure Benzoësäuresulfinid in fast quantitativer Ausbeute gewinnen. Das verschiedene Verhalten beider Chloride gegen Alkohol bietet ein bequemes Mittel, aus dem Rohchlorid rasch zum reinen stabilen Chlorid zu gelangen.

Verhalten gegen Phenol: Entsprechend wie mit Alkohol, so reagiren die Chloride auch mit Phenol. Auch diese Reaction ist schon von Remsen studirt worden; wir sind aber zu anderen Endproducten gelangt. Remsen behandelt das Reactionsproduct der Chloride mit Phenol mit Ammoniak und isolirt schliesslich bei beiden Chloriden die gleichen Körper: 1. den *o*-Sulfobenzoësäurediphenylester,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.OC_6H_5\\SO_2.OC_6H_5\end{matrix},$$

und 2. den *o*-Sulfaminbenzoësäurephenylester $C_6H_4<\begin{matrix}CO.OC_6H_5\\SO_2.NH_2\end{matrix}$.

Ersterer krystallisirt in Nadeln und Blättchen vom Schmp. 117—118°, letzterer in Nadeln vom Schmp. 131—132°. Remsen schliesst hieraus, dass beide Chloride mit Phenol dasselbe Phenylesterchlorid geben: $C_6H_4<\begin{matrix}CO.OC_6H_5\\SO_2Cl\end{matrix}$, welches, mit Phenol weiter reagirend, partiell in den Diphenylester umgewandelt wird. Remsen vermochte nicht das primär gebildete Chlorid zu isoliren, wohl aber durch Behandeln mit Ammoniak das Amid, aus dessen Bildung er auf die Existenz des Chlorides schliesst.

In der That verläuft die Reaction bei beiden Chloriden in dem von Remsen vermutheten Sinne. Jedoch gelingt es leicht, sowohl das ziemlich beständige Phenylesterchlorid als auch den Diphenylester rein zu erhalten. Die beiden Chloride unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Phenol nur darin, dass die labile Form wiederum viel reactionsfähiger ist, und man bei den von Remsen vorgeschriebenen Bedingungen aus der labilen Form vorwiegend das Phenylesterchlorid neben geringen Mengen Diphenylester, bei der ziemlich reactionsträgen, stabilen Form vorwiegend Diphenylester und wenig Chlorid enthält. Wie wir gefunden haben, reagirt das einmal fertig gebildete Phenylesterchlorid erst bei höherer Temperatur (140—150°) mit Phenol unter Bildung des Diphenylesters. Wir haben die von Remsen vorgeschriebene Temperatur (40—45°) für das

[1]) Diese Berichte **20**, 1601.

Erhitzen von Phenol und Sulfobenzoësäurechlorid innegehalten. Es war daher natürlich, dass das aus dem labilen Chlorid entstehende Phenylesterchlorid sich kaum noch mit dem vorhandenen überschüssigen Phenol umsetzte.

Hingegen haben wir uns trotz der sorgfältigsten Versuche vergeblich bemüht, den von Remsen dargestellten *o*-Sulfaminbenzoësäurephenylester zu fassen. Nach unseren Versuchen scheint der Ester überhaupt nicht existenzfähig zu sein. Wir erhielten ihn weder, als wir genau nach der Vorschrift Remsen's das Reactionsproduct von Phenol und Chlorid mit wässrigem Ammoniak behandelten, noch beim Zusammenbringen des reinen Phenylesterchlorides mit Ammoniakwasser. In der Kälte, wie man auch immer verfährt, tritt keine Reaction zwischen Esterchlorid und Ammoniak ein. Bei der geringsten Erwärmung aber findet Abspaltung der Phenolgruppe statt, und man erhält das Ammoniumsalz des Benzoësäuresulfinids:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OC_6H_5\\SO_2Cl\end{cases} + 3NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CO\\\diamond N.NH_4\\SO_2\end{cases} + C_6H_5.OH + NH_4Cl.$$

Die Darstellung der Phenolproducte geschah auf folgendem Wege. Ein Molekül Chlorid wurde mit zwei Molekülen Phenol einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Bei dem labilen Chlorid entweichen sofort Ströme von Salzsäure, beim stabilen allmählich. Die Masse färbte sich dunkelrothgelb. Das flüssige Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, worin es sehr bald erstarrte. Der in geringen Mengen bei der Reaction gebildete Farbstoff, der, in Alkalien mit carminrother Farbe löslich, wahrscheinlich das dem Phenolphtaleïn entsprechende Sulfobenzoësäurederivat darstellt, wurde durch Decantiren mit heissem Wasser entfernt. Der blassgelbe Rückstand löst sich beim Umkrystallisiren aus Eisessig in zwei verschiedene Krystallformen auf. Das in schweren, prismatischen Krystallen krystallisirende Phenylesterchlorid lässt sich durch Abschlämmen sehr leicht von dem in Nädelchen und Blättchen krystallisirenden Diphenylester trennen. Das *o*-Phenylsulfobenzoësäurechlorid:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OC_6H_5\\SO_2Cl\end{cases},$$

krystallisirt aus Eisessig in farblosen, grossen, prismatischen, unsymmetrischen Formen vom Schmp. 103—104°:

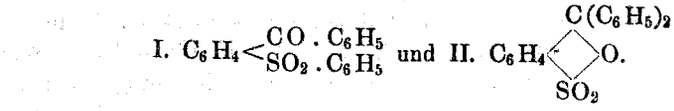
$C_{13}H_9SO_4Cl$. Ber. Cl 11.9, S 10.8.
Gef. » 11.9, » 10.5.

In Wasser ist das Chlorid unlöslich und wird selbst beim längeren Kochen damit nur langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit wässrigen Aetzalkalien wird daraus ziemlich leicht, mit alkoholischen Alkalien sofort die Phenylgruppe abgespalten, was sich durch den Ge-

ruch und die Reaction mit Brom leicht nachweisen lässt. In Folge dessen gelingt es nicht, die freie Carboxyphenylbenzolsulfosäure zu isoliren.

Aus gleichem Grunde ist es unmöglich, das Amid dieser Säure darzustellen. Sowohl beim Kochen des Phenylesterchlorids mit Alkalien, als auch mit Ammoniak bilden sich immer geringe Mengen des oben erwähnten Farbstoffs.

Condensation mit Benzol und Aluminiumchlorid. Bei dieser, ebenfalls schon von Remsen studirten Reaction erschien es von vorn herein wahrscheinlich, dass ein symmetrisches und ein unsymmetrisches Condensationsproduct entstehen würden.



Auch bei dieser Reaction zeigt sich der eigenartig tautomere Charakter beider Chloridformen. Im Allgemeinen liefert sowohl das stabile als auch das labile Chlorid nur ein Condensationsproduct, und zwar das symmetrische $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,C_6H_5\\SO_2\,.\,C_6H_5\end{matrix}$, einen in Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 183—184°. Durch das Verhalten gegen schmelzendes Alkali hat Remsen unzweifelhaft die symmetrische Constitution dieser Verbindung bewiesen. Sie zerfällt, mit Kali geschmolzen, in Diphenylsulfon und Benzoësäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,C_6H_5\\SO_2\,.\,C_6H_5\end{matrix} + KOH = SO_2<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5\,.\,COOH.$$

Für die symmetrische Structur spricht ferner der Umstand, dass das primäre Condensationsproduct beider Chloride mit Benzol und Aluminiumchlorid das bei 96—97° schmelzende Monochlorid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,C_6H_5\\SO_2Cl\end{matrix},$$

ist, welches bei weiterer Condensation mit Benzol erst das symmetrische Diphenylproduct giebt.

Nur einmal hat Remsen bei der Condensation des labilen Chlorids mit Benzol und Aluminiumchlorid Krystalle anderer Form vom Schmp. 161—162° erhalten, die er nach der Analyse und auf Grund einer Farbenreaction mit schmelzendem Kali als unsymmetrisches Condensationsproduct, nach Formel II constituirt, ansieht. In seiner letzten Abhandlung stellt er die Bildung eines unsymmetrischen Körpers in Abrede. Inzwischen hat auch Fritsch[1]), der sich ebenfalls mit der Condensation des *o*-Sulfobenzoësäurechlorids mit Benzol und

[1]) Diese Berichte **29**, 2298.

Aluminiumchlorid beschäftigt hat, sowohl den bei 183—184° schmelzenden, als auch den bei 162° schmelzenden Körper erhalten.

Wie wir gefunden haben, entsteht das unsymmetrische Condensationsproduct immer nur in sehr geringer Menge, neben dem hauptsächlich gebildeten, symmetrischen Condensationsproduct, ausschliesslich aus dem labilen Chlorid, aber unter Bedingungen, deren nähere Verhältnisse sich vorläufig völlig unserer Controlle entziehen. Am leichtesten zu erhalten ist es, wenn man direct vom Rohchlorid ausgeht. Wird das Rohchlorid, d. i. die Mischung beider Chloride, in der fünf- bis sechs-fachen Menge wasserfreien Benzols gelöst und in die von Aussen gekühlte Lösung die gleiche Menge Aluminiumchlorid eingetragen, so beginnt sich langsam Salzsäure zu entwickeln. Remsen erhitzt hierauf das Reactionsgemisch kurze Zeit im Wasserbade. Wir haben nun beobachtet, dass, wenn man diese Erhitzung erst nach mehrtägigem Stehen vornimmt, man beide Condensationsproducte isoliren kann.

Nach beendigter Reaction trägt man alles in Salzsäure ein, dunstet das Benzol ab und krystallisirt den festen Rückstand aus Eisessig um. Zunächst krystallisirt das symmetrische Condensationsproduct aus, aus den letzten Mutterlaugen aber in prismatischen Täfelchen das unsymmetrische, welches scharf bei 162° schmilzt:

$C_{19}H_{14}SO_3$. Ber. S 9.9. Gef. S 9.8.

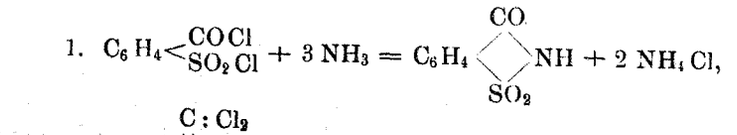
Der Körper ist in Lösungsmitteln wie Benzol, Aether, Alkohol und Eisessig etwas leichter löslich, als das symmetrische Condensationsproduct. Kocht man ihn mit alkoholischem Kali, so scheidet sich nach dem Verdunsten des Alkohols und Aufnehmen mit Wasser nichts aus; erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure fällt das ursprüngliche Product als ölige, zu Nadeln erstarrende Masse aus. Durch das Kochen mit alkoholischem Kali wird wahrscheinlich die Lactonbindung gelöst, und es entsteht das Kaliumsalz der Oxysäure,

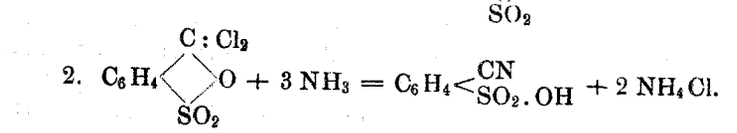
$$C_6H_4\begin{cases}C\begin{cases}OH\\(C_6H_5)_2\end{cases}\\SO_2OK\end{cases},$$

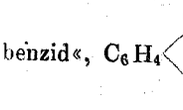
welches beim Ansäuern das ursprüngliche Lacton giebt. Analog verhält sich gegen Kali das Diphenylphtalid. Wir beabsichtigen, diese Reaction noch weiter zu studiren und hoffen durch gleichzeitige Reduction mit Zinkstaub zur Säure $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)_2\\SO_2.OH\end{matrix}$ zu gelangen.

Reduction beider Chloride. Das Vermögen der Chloride, bald im Sinne einer symmetrischen, bald im Sinne einer unsymmetrischen Constitution zu reagiren, tritt am auffälligsten hervor, wenn man das Verhalten derselben gegen Ammoniak mit dem Verhalten bei der Reduction vergleicht. Die im Wesentlichen eindeutig verlau-

fende Reaction mit Ammoniak veranlasste Remsen, für die stabile Form (Schmp. 78—79°) die symmetrische, für die labile Form (Schmp. 21—22°, in Wahrheit 40°) die unsymmetrische Constitution anzunehmen und diese Reaction durch folgende Gleichungen auszudrücken:





Bei der Reduction liefert nun das »symmetrische« Chlorid ausschliesslich einen Körper, der nach allen seinen Reactionen als »Sulfobenzid«,  , anzusprechen ist, das »unsymmetrische« Chlorid ausschliesslich Thiosalicylsäure $C_6H_4<^{SH}_{COOH}$. Man hätte das Umgekehrte erwarten sollen: aus dem »unsymmetrischen« Chlorid auch das »unsymmetrische« Reductionsproduct, aus dem »symmetrischen« das »symmetrische«.

Die Reduction verläuft vollständig einheitlich für jedes Chlorid; aus der stabilen Form entsteht nur ein Körper, Sulfobenzid, aus der labilen nur Thiosalicylsäure, gleichviel ob man die Reduction in saurer Lösung (Zink mit Salzsäure oder Essigsäure), neutraler Lösung (Aluminiumamalgam) oder direct elektrolytisch ausführt. Bei der Reduction in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) giebt das labile Chlorid: Thiosalicylsäure, resp. Dithiosalicylsäure, bei dem stabilen Chlorid geht die Reduction weiter und führt, unter Abspaltung der Sulfogruppe, bis zur Benzoësäure.

Schon im Jahre 1889 hat Deslisle[1]) die Reduction des *o*-Sulfobenzoësäurechlorids studirt und hierbei ein weisses Pulver von säureartigem Charakter erhalten, welches er auf Grund der Analyse seines Silbersalzes als Thiosalicylsäure bezeichnet.

Auch W. Jones[2]), ein Schüler Remsen's, hat das Rohchlorid der *o*-Sulfobenzoësäure mit Natriumhydrosulfid und Zink und Salzsäure reducirt und in beiden Fällen einen in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Körper vom Schmp. 288—290° erhalten, dessen Constitution er jedoch noch offen lässt.

[1]) Diese Berichte **22**, 2206.

[2]) Americ. Chem. Journ. **16**, 366.

Ueber die Thiosalicylsäure ist durch die Arbeiten von Gräbe[1]) und seinem Schüler Aulich[2]) Licht verbreitet worden. Gräbe stellte zunächst Dithiosalicylsäure, $S_2(C_6H_4 . COOH)_2$, dar. Er erhielt sie aus der Anthranilsäure durch Diazotirung und Einleiten von Schwefelwasserstoff. Hierbei bildete sich zunächst ein orangerothes Zwischenproduct, welches durch Alkalien ziemlich glatt unter Stickstoffentbindung in Dithiosalicylsäure überging. Durch Einschliessen derselben mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure und Erhitzen im Rohr auf 115—120° erhielt er daraus die Thiosalicylsäure, eine in schwefelgelben Krystallen krystallisirende Substanz vom Schmp. 165°.

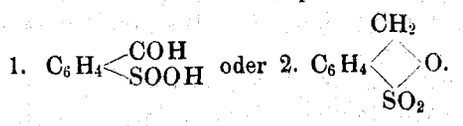
Deslisle sowohl als Jones haben zweifellos nur die Dithiosalicylsäure in den Händen gehabt[3]). Die bei der Reduction primär entstehende Thiosalicylsäure ist äusserst empfindlich gegen Sauerstoff; schon bei kurzem Stehen ihrer Lösungen an der Luft geht sie in Dithiosalicylsäure über.

Die Reduction bewerkstelligt man am besten folgendermaassen: Das Chlorid wird in der zehnfachen Menge Aether gelöst und etwa die dreifache Menge Zinkstaub zugesetzt. In die so erhaltene, durch Eis stark gekühlte Lösung lässt man langsam tropfenweise concentrirte Salzsäure einfliessen. Die Reaction verläuft im Anfang äusserst stürmisch. Allmählich kann man den Säurezufluss verstärken und die Reduction bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen. Bei der ätherischen Lösung des labilen Chlorides scheidet sich nach und nach eine gelbe Masse aus. Nach zweitägigem Stehen ist alles Chlorid reducirt. Die ausgeschiedene Masse und das noch unzersetzte Zink werden abfiltrirt, der Rückstand und das wässrig-ätherische Filtrat erschöpfend mit Aether extrahirt.

Reduction des stabilen Chlorids: Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine weisse, krystallinische Masse, die sich in heissem Alkohol leicht löst und beim Erkalten daraus in spiessförmigen Blättchen vom Schmp. 112—113° krystallisirt.

$C_7H_6SO_3$. Ber. C 49.4, H 3.5, S 18.8.
Gef. » 49.0, » 3.6, » 18.7.

Seiner Formel nach könnte der Körper constituirt sein:



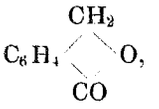
1. $C_6H_4<\begin{matrix}COH\\SOOH\end{matrix}$ oder 2. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\O\\SO_2\end{matrix}>O$.

[1]) D. R.-P. 69073.

[2]) P. Aulich, Recherches sur l'acide thiosalicylique, Dissertation 1893, Genf.

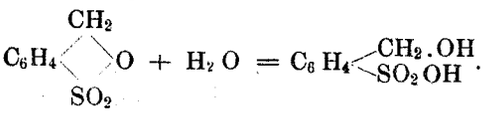
[3]) Vergl. D. R.-P. 80713.

Im ersteren Falle wäre er der Aldehyd der *o*-Sulfinbenzoësäure, im letzteren das innere Anhydrid der Oxymethylbenzolsulfonsäure, welches seiner Constitution nach vollkommen dem Phtalid



entspräche. Sein Verhalten rechtfertigt nur die Formel 2. Er zeigt keine Aldehydreactionen, besitzt keinen Säurecharakter und entspricht in seinen Reactionen vollkommen dem Phtalid. Wir wollen ihn deshalb »Sulfobenzid« nennen.

Das »Sulfobenzid« ist in kaltem Wasser unlöslich, aus heissem krystallisirt es in Nadeln, in Alkohol, Aether und Eisessig ist es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich, sodass es durch Umkrystallisiren daraus gereinigt werden kann. Durch längeres Kochen mit Wasser, rascher durch Erhitzen mit kohlensauren Alkalien und Aetzalkalien wird es gleich dem Phtalid aufgespalten und geht in die entsprechende Oxysäure resp. deren Salze über:



Die freie Oxymethylbenzolsulfonsäure lässt sich direct titriren. 6 g Sulfobenzid, mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt, verbrauchten 70.5 ccm $^1/_2$-Norm.-Kalilauge, ber. 70.6 ccm.

Es gelang nicht, die freie Säure selbst krystallisirt zu erhalten. Durch Kochen des Anhydrides mit Wasser und Verdampfen der wässrigen Lösung lässt sie sich nur in Form einer stark sauren, syrupösen Masse gewinnen.

Die Salze der Säure sind alle sehr leicht löslich. Sie lassen sich leicht erhalten durch Erhitzen des Sulfobenzids in wässriger Lösung mit den berechneten Mengen des Oxydes oder kohlensauren Metallsalzes. Es wurden so dargestellt: das Kaliumsalz, welches in grossen Tafeln ohne Krystallwasser krystallisirt:

$C_7H_7SO_4K$. Ber. K 17.2.
Gef. » 16.9.

Das Baryumsalz krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser:

$(C_7H_7SO_4)_2Ba + 1$ aq. Ber. Ba 25.9, $H_2O$ 3.4.
Gef. » 25.8, » 3.4.

Das Kupfersalz, hellblaue, rosettenförmig gruppirte Nädelchen mit 2 Molekülen Krystallwasser:

$(C_7H_7SO_4)_2Cu + 2$ aq. Ber. Cu 13.4, $H_2O$ 7.6.
Gef. » 13.5, » 7.8.

Das Silbersalz, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus letzterem durch Aether in Nädelchen fällbar, wasserfrei:

$C_7H_7SO_4Ag$. Ber. Ag 36.6. Gef. Ag 36.2.

Wird das Sulfobenzid in der Wärme mit Aetzalkali gelöst und die Lösung mit Permanganat oxydirt, so geht die Oxydation in der Wärme ziemlich rasch vor sich, und man erhält beim Ansäuern der vom Braunstein abfiltrirten und eingeengten Lösung die charakteristischen Krystalle des sauren orthosulfobenzoësauren Kaliums.

Noch auf anderem Wege haben wir das Sulfobenzid erhalten. Nach Patent 94948 entsteht beim Chloriren von *o*-benzaldehydsulfonsaurem Natrium mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid, dem nach seinen Reactionen die Constitution $C_6H_4\begin{smallmatrix}CHCl\\ \diagup\quad\diagdown\\ SO_2\quad O\end{smallmatrix}$ zukommt. Dieses schön krystallisirende Chlorid vom Schmp. 114° giebt mit Zink und Salzsäure reducirt Sulfobenzid. Es wurden verschiedene Versuche gemacht, analog den Versuchen von Racine [1]) beim Phtalid, durch Einleiten von Brom und Ammoniak bei höherer Temperatur ein Brom- und Amido-Substitutionsproduct des Sulfobenzids zu gewinnen. Alle Versuche waren erfolglos. Ebenso vergeblich waren die Bemühungen, das Sulfobenzid direct aus der *o*-Toluolsulfosäure durch Einleiten von Bromdampf bei höherer Temperatur zu isoliren, entsprechend den Versuchen von Hjelt [2]), dem es auf diesem Wege gelang, aus *o*-Toluylsäure Phtalid zu erhalten.

Reduction des labilen Chlorids: Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine gelbe krystallinische Masse von eigenthümlich mercaptanartigem Geruch, welche sich in Sodalösung mit grüngelber Farbe unter Kohlensäureentwickelung löst. Salzsäure fällt daraus die Thiosalicylsäure in feinen Nädelchen aus. Durch Umkrystallisiren aus wenig Eisessig oder Alkohol, in welchem sie leicht löslich ist, lässt sich die Säure in schwefelgelben verzwillingten Täfelchen oder auch in Nadeln erhalten. Im Gegensatz zu Aulich haben wir gefunden, dass die Säure keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt, vielmehr bei 158° zu erweichen beginnt und bei 163—164° schmilzt.

$C_7H_6SO_2$. Ber. C 54.5, H 3.9, S 20.8.
Gef. » 54.3, » 4.0, » 20.7.

In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in heissem wenig löslich. Alle ihre Lösungen oxydiren sich rasch durch den Sauerstoff der Luft, und es scheidet sich, neben der Thiosalicylsäure, die Ditbiosalicylsäure aus. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung der Thiosalicylsäure eine rasch vorübergehende Blaufärbung, es entsteht

[1]) Diese Berichte 19, 778. [2]) Diese Berichte 19, 412.

hierbei ebenfalls die Dithiosäure. Eine Spur der Säure, in Schwefelsäure gelöst, giebt beim Erhitzen eine carminrothe Färbung. Sie ist sublimirbar. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind ausserordentlich leicht löslich. Mit den Salzen der Schwermetalle giebt sie amorphe Fällungen, die eingehend schon von Aulich beschrieben sind. Da Aulich's Beobachtungen jedoch nicht in die Literatur übergegangen sind, so wollen wir die ganz besonders bemerkenswerthen Reactionen hervorheben. Charakteristisch ist die Fällung mit Silbernitrat, ein orangegelber amorpher Niederschlag von sehr wechselnder Zusammensetzung, und die Fällung der alkoholischen Lösung der Säure mit Quecksilberchlorid, die in weissen Nädelchen krystallisirt, denen nach Aulich die Constitution $C_6H_4<\begin{matrix}S\,HgCl\\COOH\end{matrix}$ zukommt.

Mit Phosphorpentachlorid giebt die Thiosalicylsäure eine heftige Reaction. Es gelang jedoch nicht, ein Chlorid zu fassen. In alkalischer Lösung wird sie durch Permanganat schon in der Kälte oxydirt und giebt *o*-Sulfobenzoësäure.

Die schon durch Stehen an der Luft sich bildende Dithiosalicylsäure wird aus ihren Lösungen in Alkalien oder kohlensauren Alkalien als weisser, sehr voluminöser, amorpher Niederschlag gefällt, welcher getrocknet beim Zerreiben im Mörser ausserordentlich stark elektrisch wird. Aus siedendem Alkohol, worin die Säure sehr schwer löslich ist, lässt sie sich durch langsames Erkalten der Lösung in stark diamantglänzenden Kryställchen erhalten. Ein derartig dargestelltes Präparat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$S_2(C_6H_4.COOH)_2$. Ber. C 54.9, H 3.3, S 20.9.
Gef. » 54.6, » 3.4, » 20.7.

Aus der Diazoverbindung der Anthranilsäure ist sie nicht leicht rein zu erhalten. Man gewinnt sie in Form eines bräunlichen amorphen Niederschlags, der durch wiederholtes Auflösen in Alkalien und fractionirtes Fällen der verdünnten Lösungen schliesslich weiss wird.

Von Salzen ist besonders das Ammoniumsalz charakteristisch, welches beim langsamen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure in flächenreichen unsymmetrischen Krystallen, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, krystallisirt.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S_2 + 2$ aq. Ber. S 17.0, N 7.4.
Gef. » 16.9, » 7.9.

Aulich beschreibt das krystallinische Calciumsalz, welches mit 3 Molekülen Krystallwasser krystallisirt, sowie die amorphen Fällungen mit Schwermetallsalzen.

Durch Verreiben der Dithiosalicylsäure mit Phosphorpentachlorid erhält man das Chlorid, welches aus Benzol in grossen Prismen vom Schmp. 153—154° krystallisirt.

$C_{14}H_8S_2O_2Cl_2$. Ber. S 18.6, Cl 20.7.
Gef. » 18.5, » 20.5.

Das gegen Wasser und wässrige Alkalien sehr beständige Chlorid liefert beim Kochen mit Aethylalkohol und Methylalkohol den Aethylester und Methylester der Säure. Beide sind in Wasser unlöslich; aus heissem Alkohol krystallisiren sie in Nädelchen.

Aethylester (Schmp. 119—120°), $C_{18}H_{18}S_2O_4$. Ber. S 17.7. Gef. S 17.7.

Der von Aulich aus der freien Säure durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung gewonnene Methylester erwies sich identisch mit dem aus dem Chlorid hergestellten. Der Methylester schmilzt bei 130.5°.

Nach dem Deutschen Reichspatent 80713 lässt sich das Chlorid der Dithiosalicylsäure durch Erhitzen mit kohlensaurem Ammonium leicht in das Amid überführen, welches bei der Oxydation mit Permanganat Benzoësäuresulfinid giebt.

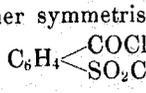
Die Thiosalicylsäure bildet sich bei der Reduction des labilen Chlorides in fast theoretischer Ausbeute.

---

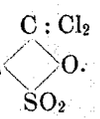
Zum Schluss sei es uns gestattet, die Resultate unserer Untersuchung kurz zu wiederholen.

Das Rohchlorid der *o*-Sulfobenzoësäure, wie es beim Chloriren von *o*-sulfobenzoësauren Salzen mit Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, ist eine Mischung von zwei isomeren Chloriden, die 30—40 pCt. eines Chlorides vom Schmp. 79° und 60—70 pCt. eines Chlorides vom Schmp. 40° enthält.

Beide Chloride besitzen die Eigenschaft in zweifachem Sinne zu reagiren, bald im Sinne einer symmetrischen Constitution,



bald im Sinne einer unsymmetrischen,



Wegen dieser Tautomerieerscheinungen erscheint die Aufstellung eines festen Formelbildes und die Bezeichnung »symmetrisches« und »unsymmetrisches« Chlorid, wie es Remsen vorgeschlagen hat, unzulässig.

Das Chlorid vom Schmp. 79° reagirt gegen alle Agentien viel langsamer und träger, als das Chlorid vom Schmp. 40°. Diese verschiedene Reactionsfähigkeit veranlasst uns, das Chlorid vom Schmp. 79° als »stabiles«, das bei 40° schmelzende Chlorid als »labiles« Chlorid zu bezeichnen.

Das stabile Chlorid lässt sich aus dem Rohchlorid durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Ammoniak, welches das labile Chlorid rasch zersetzt, rein darstellen.

Das labile Chlorid lässt sich aus dem Rohchlorid isoliren, indem man letzteres unter vermindertem Druck destillirt, wobei die labile Form unzersetzt überdestillirt, die stabile Form hingegen in schweflige Säure und *o*-Chlorbenzoylchlorid zerfällt. Das labile Chlorid entsteht auch durch directes Chloriren ausschliesslich, wenn neutrales sulfobenzoësaures Kalium mit Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr auf 130° erhitzt wird.

Das stabile Chlorid krystallisirt monoklin, das labile rhombisch. Die Krystallformen beider Chloride zeigen sowohl in mathematischer, als auch in optischer Beziehung grosse Aehnlichkeit.

Eine Ueberführung des einen Chlorids in das andere ist uns nicht gelungen.

Mit Wasser zersetzen sich beide Chloride in *o*-Sulfobenzoësäure und Salzsäure.

Mit Ammoniak liefert das stabile Chlorid langsam Benzoësäuresulfinid, das labile hauptsächlich *o*-Cyanbenzolsulfonsäure neben geringen Mengen Benzoësäuresulfinid.

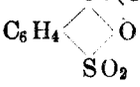
Anilin wirkt auf beide Chloride im gleichen Sinne. Aus beiden bilden sich drei Anilinproducte: 1. das symmetrische Anilid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\SO_2.NH.C_6H_5\end{matrix}$, 2. das Sulfobenzoësäureanil, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.C_6H_5$, und 3. das unsymmetrische Anilid, $C_6H_4<\begin{matrix}C:(NH.C_6H_5)_2\\SO_2\end{matrix}>O$.

Mit Alkohol geben beide Chloride die *o*-Aethylsulfobenzoësäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\SO_2.OH\end{matrix}$, aus dem labilen Chlorid entsteht primär das Chlorid dieser Säure.

Auch Phenol liefert mit beiden Chloriden gleiche Producte: das Phenylestersulfobenzoësäurechlorid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.OC_6H_5\\SO_2Cl\end{matrix}$, und den Diphenylsulfobenzoësäureester, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.OC_6H_5\\SO_2.OC_6H_5\end{matrix}$.

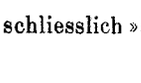
Mit Benzol und Aluminiumchlorid condensirt, führen beide Chloride im Wesentlichen zu demselben, symmetrisch constituirten Condensationsproduct, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C_6H_5\\SO_2.C_6H_5\end{matrix}$. In einigen Fällen gelang

es, aus dem Rohchlorid, sowie aus dem labilen Chlorid daneben geringe Mengen des isomeren unsymmetrischen Condensationsproductes,



, zu isoliren.

Bei der Reduction bildet sich aus dem stabilen Chlorid ausschliesslich »Sulfobenzid«,



aus dem labilen Chlorid ausschliesslich Thiosalicylsäure, $C_6H_4<^{SH}_{COOH}$, welche sich leicht zu Dithiosalicylsäure oxydirt.

Salbke-Westerhusen, Mai 1898. Laboratorium der Saccharinfabrik Fahlberg, List & Co.

---

## 268. Richard Willstätter: Ueber Tropinpinakon.

(XI. Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe«.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

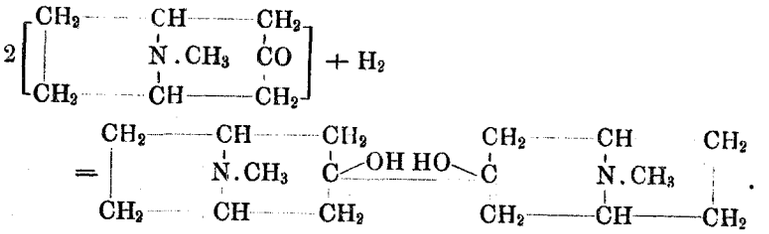
Durch Reduction des aus Tropin gewonnenen Ketons Tropinon mit Hülfe von Natrium oder Natriumamalgam wurde unter verschiedenartigen Bedingungen das Alkamin $\psi$-Tropin[1]) erhalten, welches sich als identisch erwies mit dem von C. Liebermann[2]) untersuchten Spaltungsproduct des Tropacocaïns.

Bei der Gewinnung des $\psi$-Tropins in grösserem Maassstabe ist es nun der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt gelungen, das Auftreten eines in sehr geringer Menge entstehenden Nebenproductes zu beobachten; die wissenschaftliche Untersuchung desselben wurde mir von Seiten der Fabrik in der liebenswürdigsten Weise eingeräumt und durch Ueberlassung des erforderlichen Materials ermöglicht, wofür ich der Firma E. Merck auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Das Nebenproduct der Reduction des Tropinons ist eine wohlkrystallisirte Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{28}N_2O_2$; dieselbe ist als das Pinakon des Tropins und als ein Analogon des Campher-

[1]) R. Willstätter, diese Berichte **29**, 936.
[2]) Diese Berichte **24**, 2336, 2587; **25**, 927.

pinakons zu betrachten, welches E. Beckmann[1]) bei der Gewinnung von Borneol aufgefunden und eingehend untersucht hat. Die Entstehung dieses Tropinpinakons lässt sich unter Berücksichtigung der neuerdings vorgeschlagenen[2]) Constitutionsformel des Tropins durch folgende Formelgleichung ausdrücken:



Die Isolirung des Pinakons kann auf einfache Weise ausgeführt werden, da es sich von den Tropinbasen durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser unterscheidet. Die Reduction von Tropinon wurde mit Natriumamalgam in saurer Lösung bewirkt und die mit Alkali übersättigte Lösung mit Aether extrahirt; nachdem das $\psi$-Tropin möglichst vollständig aus der ätherischen Lösung auskrystallisirt und abgesaugt war, wurde der Aether abdestillirt. Versetzte man dann das in geringer Menge zurückbleibende, nicht krystallisirende Basengemisch mit etwa dem halben Volumen Wasser, so löste es sich nach und nach darin auf, und es schied sich zu gleicher Zeit das Pinakon in feinen Nädelchen aus. Die Ausbeute betrug zu Folge einer Mittheilung der Chemischen Fabrik E. Merck in der Regel 0.6 pCt. (auf Tropin als Ausgangsmaterial berechnet).

Zur völligen Reinigung empfiehlt es sich, das Pinakon aus alkoholischer Lösung mit Wasser auszufällen und es aus Alkohol oder Ligroïn umzukrystallisiren. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser ausserordentlich schwer löslich und scheidet sich daraus in flimmernden mikroskopischen Krystallblättchen von quadratischem Umriss ab. In Alkohol ist der Körper in der Siedehitze leicht, ziemlich leicht auch in der Kälte löslich; er krystallisirt daraus in glasglänzenden, vierseitigen, mitunter würfelähnlichen Täfelchen und gerade abgestumpften, langen Prismen. In Aether ist das Pinakon ziemlich leicht, in Benzol leicht, in Chloroform sehr leicht löslich, in Ligroïn in der Kälte ziemlich schwer, bei Siedetemperatur leicht löslich. Es schmilzt scharf bei 188°.

$C_{16}H_{28}N_2O_2$. Ber. C 68.57, H 10.00, N 10.00.
Gef. » 68.40, 68.28, » 9.99, 9.95, » 10.27.

[1]) Diese Berichte **22**, 912; **27**, 2348. Ann. d. Chem. **292**, 1.
[2]) Diese Berichte **31**, 1534.

Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, dass sich an der Bildung des neuen Reductionsproductes zwei Moleküle Tropinon betheiligt haben und bestätigte somit meine Auffassung von der Constitution der Verbindung.

Ber. M 280.
Gef. M (in gefrierendem Benzol) 262 und 274.

Das Tropinpinakon ist sublimirbar und lässt sich unzersetzt destilliren; die Dämpfe der überhitzten Substanz röthen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn. — In schwefelsaurer Lösung ist die Verbindung gegen Kaliumpermanganat beständig im Sinne der von Baeyer'schen Reaction. — Aus Silbernitratlösung scheidet sie das Oxyd aus, welches beim Erwärmen nicht reducirt wird.

Bei wiederholten Benzoylirungsversuchen[1]), welche ich mit dem Pinakon nach den Methoden ausführte, die sich bei der Ueberführung von ψ-Tropin in Tropacocaïn bewährt haben, vermochte ich keine Benzoylverbindung zu isoliren. Das Tropinpinakon verhält sich in dieser Hinsicht analog dem Campherpinakon (und dem Amylenhydrat), das nach den Versuchen von Beckmann[2]) eine auffallende Indifferenz gegen Reagentien zeigt, welche sonst mit alkoholischem Hydroxyl leicht reagiren (z. B. Essigsäureanhydrid).

Das Pinakon ist eine starke zweisäurige Base und bildet wohlcharakterisirte Salze. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich; es giebt mit Quecksilberchlorid sofort einen krystallinisch-flockigen Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist, in heissem Wasser schwer, in Salzsäure viel leichter löslich; aus der warmen Lösung krystallisirt derselbe in glänzenden, dünnen Nadeln und Stäbchen.

Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer, auch in heissem schwer löslich und krystallisirt aus viel siedendem Wasser in feinen, glänzenden Prismen, bei langsamer Ausscheidung in vierseitigen Täfelchen. Das Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser und schmilzt bei 275° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{30}N_2O_2Cl_6Pt \cdot 2H_2O$. Ber. $H_2O$ 4.96. Gef. $H_2O$ 4.68.[3])
$C_{16}H_{28}N_2O_2 \cdot H_2Cl_6Pt$. Ber. C 27.83, H 4.35, Pt 28.26.
Gef. » 27.40, » 4.68, » 27.94.

Das goldchlorwasserstoffsaure Tropinpinakon wurde aus Wasser umkrystallisirt, worin es in der Wärme leicht, bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich ist, und in Form von feder-

[1]) Diese Versuche mussten mit sehr geringen Substanzmengen ausgeführt werden.

[2]) Ann. d. Chem. 292, 5.

[3]) Mehrere hier mitgetheilte Analysen von Salzen des Pinakons sind im Laboratorium der Chemischen Fabrik E. Merck ausgeführt worden.

fahnenartig gruppirten Nadeln erhalten. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 228—229°.

$C_{16}H_{28}N_2O_2(HCl_4Au)_2$. Ber. C 20.00, H 3.13, Au 41.04.
Gef. » 20.06, » 3.47, » 40.84, 41.07.

Das Pikrat ist in kaltem Wasser ebenso wie in Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Es fällt in flimmernden, oblongen Krystallblättchen aus, die sich erst über 300° zersetzen.

$C_{28}H_{34}N_8O_{16}$. Ber. N 15.18. Gef. N 15.27.

## 269. Edgar Wedekind: Zur Kenntniss des Dimethyl-β-Naphtols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das sogenannte Dimethylnaphtol ist durch die Arbeiten der italienischen Forscher Cannizzaro, Carnelutti, Andreocci u. A. in die Chemie des Naphtalins eingeführt worden, und zwar durch Abbau des Santonins und seiner Umwandlungsproducte; es diente als wichtiges Beweismittel für die Constitutionsformeln dieser merkwürdigen Klasse von Körpern.

Durch eine gefällige Sendung der Santoninfabriken »Iwanoff und Sawinkoff« in Tschimkent (Turkestan) in den Stand gesetzt, das Dimethylnaphtol zu gewinnen, hielt ich es für interessant, die Reactionsgrenzen dieses bisher wenig studirten Körpers, der in einem Benzolkern eine Hydroxylgruppe und zwei »Methyle« enthält, kennen zu lernen.

Zuvor seien die zur Isolirung des Dimethylnaphtols führenden Wege kurz charakterisirt: die ältere, unbequemere Methode besteht darin, dass das Santonin mittels Jodwasserstoff und rothem Phosphor zu santoniger Säure[1]) reducirt wird und diese durch Erhitzen mit Barythydrat oberhalb 360° unter Abspaltung von Wasserstoff und Propionsäure in Dimethylnaphtol verwandelt wird. Die zweite Methode, die den Vorzug hat, ohne das lästige Reductionsverfahren mit Jodwasserstoff und Phosphor auszukommen, erscheint zwar complicirter, führt aber sicher und mit fast quantitativen Ausbeuten zum Ziel.

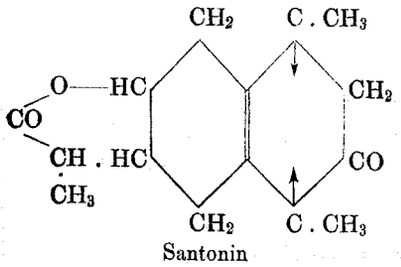
Dieselbe ist von Cannizzaro[2]) und Carnelutti angegeben und beruht auf der Umlagerung des Santonins in Desmotroposantonin,

[1]) Diese Berichte 12, 1574.

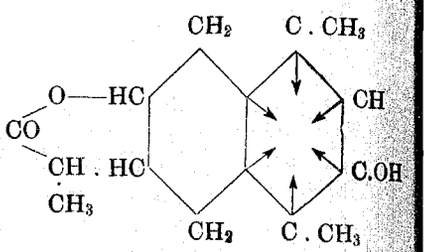
[2]) Gazz. chim. Ital. 23, II, 481; vergl. auch diese Berichte 26, 1373 ff.

das durch Zinkstaub und Essigsäure zu desmotroposantoniger Säure reducirt wird; letztere liefert in der Kalischmelze die der Umsetzungsgleichung entsprechende Menge Dimethylnaphtolkalium.

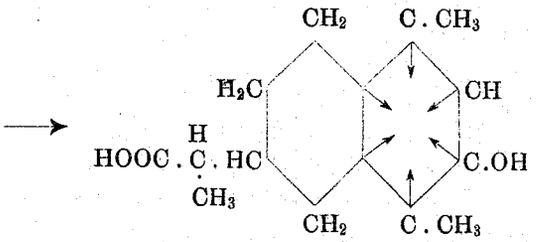
Die einzelnen Phasen dieser Umwandlung lassen sich durch folgendes Schema[1]) darstellen:



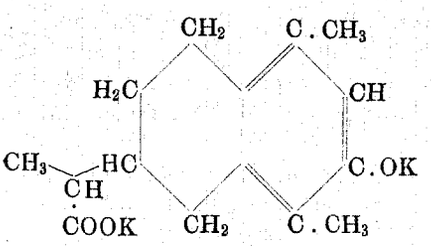
Santonin

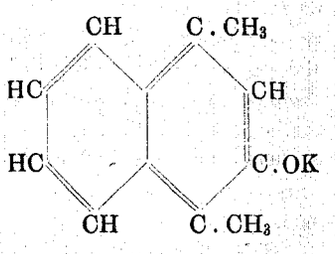


Desmotroposantonin
(Dimethylnaphtoloxytetrahydropropionsäurelacton)



Desmotroposantonige Säure.





$= H_2 + CH_3 . CH_2 . COOK +$

[1]) Für die interessante Umwandlung der Gruppe $. CH_2 . CO .$ in die desmotrope Form $. CH : C(OH) .$, die den einen Benzolkern in einen rein aromatischen verwandelt und für das Reductionsproduct sind dem italienischen Original entsprechend die centrischen Formeln gewählt.

Die Darstellung des Desmotroposantonins[1]) erfolgt durch achttägiges Stehenlassen einer Lösung von Santonin in concentrirter Salzsäure; die nach dieser Zeit ausgeschiedene, gefärbte Krystallmasse wird mittels Salzsäure von unverändertem Santonin befreit und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt bei schnellem Erhitzen: 259—260°. Die Ausbeute kann, wenn man die Filtrate wiederum stehen lässt, bis auf 80 pCt. der Theorie gebracht werden.

Wünscht man die Darstellungsdauer abzukürzen, so kann man durch Erwärmen der salzsauren Lösung auf 60° eine Ausbeute von etwa 50 pCt. in ca. 3 Stunden erreichen.

Die Reduction[2]) des Desmotroposantonins erfolgt am glattesten, wenn man dasselbe in kleinen Portionen zu ungefähr 10 g in 45 Theilen 72-procentiger Essigsäure löst und mit einem Ueberschuss von Zinkstaub während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; die Trennung von unverändertem Material, das stets von Neuem der Reduction unterworfen werden kann, erfolgt durch Lösen in Soda und Fällen mit Mineralsäuren. Auf diese Weise lässt sich die Ausbeute auf 75 pCt. der berechneten bringen; der Schmelzpunkt der aus Alkohol gereinigten Säure liegt bei 175°.

Zur Gewinnung des Dimethylnaphtols[3]) wird das Reductionsproduct zweckmässig in einer Porcellanschale, die in ein auf 360° erhitztes Bleibad eintaucht, mit dem doppelten Gewicht Aetzkali geschmolzen. Nach etwa 3/4-stündigem Erhitzen haben sich unter Schäumen und schwacher Braunfärbung die Kaliumsalze der Propionsäure und des Dimethylnaphtols gebildet, welch' letzteres durch Ausfällen mittels Kohlensäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird.

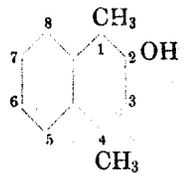
Die bei 135—136° schmelzenden Nadeln beginnen bei 100° zu sublimiren. Die Ausbeute beträgt bei grösseren Portionen nur 30—35 pCt. der Theorie.

Das Dimethylnaphtol zeigt im Vergleich zu seiner Muttersubstanz, dem β-Naphtol, eine grosse Reactionsträgheit; dieselbe lässt sich einerseits auf die Besetzung der reactionsfähigen Wasserstoffatome durch die »Methyle« zurückzuführen, andererseits auf dynamische Hinderung durch Schwingungen dieser Radicale.

Für den ersteren Fall kommt die Unfähigkeit des Dimethylnaphtols in Betracht, sich mit Diazoniumchloriden zu Azofarbstoffen zu vereinigen; die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche mit den Diazoderivaten des Anilins, Nitranilins und der Sulfanilsäure zeigten, dass auch nach wochenlangem Stehen keine Kuppelung eintritt, während das gewöhnliche β-Naphtol fast momentan reagirt. Diese

[1]) Gazz. chim. Ital. 23, II, 469.
[2]) Gazz. chim. Ital. 23, II, 476. [3]) loc. cit. S. 481.

Thatsache ist eine neue Bestätigung der Regel[1]), dass bei Kuppelung mit β-Naphtolen die Azogruppe stets in die Ortho-Stellung zum Hydroxyl, also in die α-Stelle eintritt, da eine eigentliche Para-Stelle nicht existirt. Ist diese, wie im vorliegenden Falle durch Methyl besetzt, so tritt überhaupt keine Farbstoffbildung ein, und es erfolgt nicht etwa Eintritt der Azogruppe in eine andere Stelle, beispielsweise in den Platz 3.



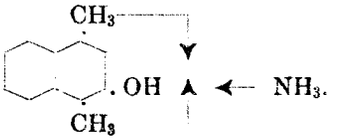

Auf ähnlichen Gründen beruht die Schwierigkeit, das Dimethylnaphtol mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin zu einem dem »Neublau« entsprechenden Farbstoff zu condensiren; auch hier besteht die Neigung des Stickstoffs, in die bereits besetzte α-Stellung einzugreifen. Ebenso resultatlos verläuft die Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylnaphtol, da die Gruppe N.OH ebenfalls nur die α-Stellung aufsucht und keine Neigung zeigt, einen anderen Platz zu besetzen.

Während die angeführten Reactionshemmungen auf Besetzung der reactionsfähigen Wasserstoffatome zurückzuführen sind, beruht die noch zu erwähnende Indifferenz des Dimethylnaphtols gegen Ammoniak auf dynamischen Gründen. Während das gewöhnliche β-Naphtol durch Einwirkung von Chlorcalciumammoniak oder Chlorzinkammoniak leicht in β-Naphtylamin[2]) überführbar ist, versagt diese Reaction bei dem Dimethylderivat. Da die besten Ausbeuten (60—70 pCt.) an Naphtylamin durch Einwirkung[3]) von Acetamid und Eisessig unter intermediärer Bildung von Acetnaphtalid erhalten werden, so wurden zum Vergleich 1 g Dimethylnaphtol, 1 g Acetamid und 1 g Eisessig 8 Stunden auf 270° im geschlossenen Rohre erhitzt. Die erhaltene dunkle Flüssigkeit wurde zur Entfernung unveränderten Naphtols mit Natronlauge gekocht, um eventuell vorhandenen Rückstand mit Salzsäure zu spalten; es zeigte sich aber, dass Alles in Natronlauge löslich war, und dass beim Ansäuern unverändertes Dimethylnaphtol (0.82 g) wieder ausfiel; dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmp. 135—136°.

Es ist anzunehmen, dass das Ausbleiben der erwarteten Reaction die Folge der lebhaften Schwingungen der Methylgruppen ist, welche

[1]) R. Nietzki, Chemie der anorganischen Farbstoffe, 2. Aufl., S. 47.
[2]) Diese Berichte 16, 9.
[3]) Calm, diese Berichte 15, 613.

das Ammoniak nicht an das in demselben Kern befindliche Hydroxyl heranlassen:



Zur weiteren Charakterisirung des Dimethylnaphtols, von dem das Acetat, der Aethyl- und der Methyl-Aether bereits beschrieben sind, wurde das schön krystallisirende Benzoylderivat nach Schotten-Baumann dargestellt, indem 1 g des Naphtols in der eben genügenden Menge verdünnter Natronlauge aufgelöst und dazu die nöthige Menge Benzoylchlorid (0.82 g) unter beständigem Schütteln zugegeben wurde. Nach gelindem Erwärmen wird noch etwas Natronlauge zugefügt und unter Abkühlung so lange mit dem Glasstabe gekratzt, bis das abgeschiedene Oel zu farblosen Krystallen erstarrt.

Dieselben werden nach dem Waschen und Trocknen aus wenig Alkohol umkrystallisirt und schmelzen bei 124—125°. Ausbeute 70–75 pCt. der Theorie.

Farblose lange Nadeln, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen, dagegen in Wasser unlöslich sind.

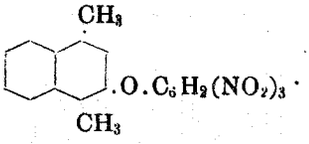
Die von Hrn. J. Mihlmann ausgeführte Elementaranalyse des Benzoyldimethylnaphtols ergab folgende Zahlen:

$C_{19}H_{16}O_2$. Ber. C 82.60, H 5.79.
Gef. » 82.96, » 6.08.

Zur Umsetzung mit halogenhaltigen Körpern eignet sich im Besonderen das trockne Natriumsalz des Dimethylnaphtols, das zunächst mit Pikrylchlorid in Reaction gebracht wurde.

Zur Darstellung des Natriumdimethylnaphtolats wird 1 g Naphtol in etwa 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und langsam mit 0.14 g fein zerschnittenem Natrium versetzt. Nachdem das Metall sich aufgelöst hat, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand im Vacuum bei einer Temperatur von 125—135° während $1^1/_2$ Stunden getrocknet. Es hinterbleibt eine grau-weisse, krystallinische Masse, die in Alkohol und Wasser leicht löslich ist.

Dimethyl-$\beta$-naphtalintrinitrophenyläther.



Zur Darstellung dieses Aethers wird eine Lösung von 1.45 g Pikrylchlorid in etwa 10 ccm Toluol zu dem aus 1 g Dimethylnaphtol gewonnenen Natriumnaphtolat gebracht. Das Gemisch wird zunächst

1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und später etwa 2 Stunden bis zum Sieden des Toluols erhitzt. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass der Niederschlag mit Phenolphtaleïn keine Rothfärbung mehr giebt.

Nach dem Erkalten wird filtrirt, und das Filtrat auf $^2/_3$ seines Volumens eingeengt und mit viel Ligroïn versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird zweimal auf dieselbe Weise gereinigt und bildet, aus Alkohol langsam krystallisirt, feine, gelbliche Nadeln, die bei 189—190° schmelzen.

$C_{18}H_{13}NO_7$. Ber. N 10.96. Gef. N 10.61.

Einige Versuche, das durch Behandlung des Dimethylnaphtols mit Chromsäure[1]) entstehende Product, das durch Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden kann, als Chinon zu charakterisiren, verliefen resultatlos[2]).

## 270. Edgar Wedekind: Ueber stickstoffhaltige Derivate der Santonsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Sowohl das Santonin als die aus letzterem durch Umlagerung entstehende Santonsäure[3]) enthalten auf Grund der Untersuchungen der italienischen Forscher Cannizzaro, Carnelutti, Andreocci und Francesconi den Atomcomplex $.CH_2.CO.$, eine Combination, von der durch manche Erfahrungen bekannt ist, dass sie in Folge des Einflusses des Carbonylsauerstoffs mindestens ein reactionfähiges Wasserstoffatom besitzt.

Da nun der in zweiter Linie genannte Körper zugleich eine Säure ist, welche sich nicht, wie die Santoninsäure, leicht in ihr Lacton verwandelt, so war zu hoffen, unter dem Einfluss von Alkalien zu neuen Condensationsproducten mit Diazoniumchloriden zu gelangen.

Der Versuch zeigte, dass die Santonsäure im Gegensatz zur Santoninsäure in alkalischer Lösung ausserordentlich reactionsfähig ist; es bildete sich eine schöne, intensiv gelb gefärbte Säure, deren Zusammensetzung unerwarteter Weise darauf hinwies, dass zwei Benzolazogruppen in das Santonsäuremolekül eingetreten seien.

Die zur Darstellung des neuen Körpers erforderliche Santonsäure wurde am besten durch 12-stündiges Kochen von 100 g Santonin

[1]) Beilstein, 3. Aufl. II. 894.

[2]) Vgl. Marckwald, Ann. d. Chem. 274, 345.

[3]) Vergl. u. A. diese Berichte 6, 1201; 13, 2210, und Gazz. chim. Ital. 12, 415.

mit 130 g Baryt in concentrirter wässriger Lösung gewonnen. Nachdem die Säure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt ist, wird mit Aether aufgenommen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt.

Zur Vornahme der Condensation werden 25 g Santonsäure in 40 g Natronlauge (1 : 10) gelöst und langsam in der Kälte mit einer Diazolösung, bereitet aus 17.6 g Anilin, 14.3 g Nitrit und 25 g conc. Salzsäure versetzt. Die erhaltene gelb-rothe Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, der gebildete, gelbe, mitunter etwas schmierige Niederschlag nach gründlichem Waschen getrocknet und wiederholt aus kaltem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 125—130°.

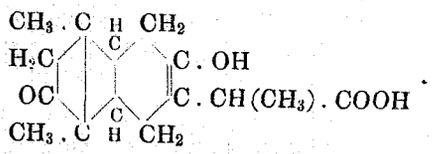
$C_{27}H_{28}O_4N_4$. Ber. C 68.64, H 5.93, N 11.86.
Gef. » 68.32, » 5.7, » 11.66, 11.56.

Die Säure entsteht mit quantitativen Ausbeuten; sie löst sich leicht in Alkalien sowie in Ammoniak und liefert ein gelbgrünes Silbersalz, welches sich mit Jodalkylen zu den entsprechenden Estern umsetzt.

Die merkwürdigste Eigenschaft des neuen Condensationsproductes ist sein Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure; werden 25 g in Alkohol gelöst und $1^1/_2$ Stunden mit einer Lösung von 40.2 g Zinnchlorür in 46.2 g conc. Salzsäure gekocht, so hat sich eine tiefrothe Flüssigkeit gebildet, die, mit Wasser gefällt, einen leuchtend-rothen Niederschlag liefert; dieser wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt.

Es ist anzunehmen, dass durch die Reduction eine Azogruppe unter Anlagerung von Wasserstoff aufgespalten wird unter Bildung des salzsauren Salzes einer primären Base; dafür sprechen die salzartigen Eigenschaften des Körpers, welcher in wässriger Lösung ein rothes Chloroplatinat liefert.

Ueber die Constitution des Einwirkungsproductes von Diazoniumchlorid auf Santonsäure lassen sich zur Zeit noch keine Angaben machen; es ist jedoch wegen der gelben Farbe des Körpers wahrscheinlich, dass beide Azogruppen die Hydrazonconfiguration besitzen. Bei Betrachtung der Francesconi'schen[1]) Santonsäureformel bleibt es jedoch noch zweifelhaft, an welchen Kohlenstoffatomen die zweimalige Verkettung eingetreten ist:



Ein Versuch, dieser Frage durch Kuppelung mit dem Tetrazochlorid des *o*-Tolidins näher zu kommen, leistete bis jetzt keine Dienste.

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 5, II, 214, 222.

Um den eventuellen Einfluss des Hydroxyls auf den Gang der Reaction kennen zu lernen, wurden Kuppelungen mit Glykolsäure, Milchsäure und Mandelsäure vorgenommen: der zuerst genannte Körper lieferte dabei eine Substanz, welche den früher beschriebenen[1]) Einwirkungsproducten von Diazoniumchlorid auf Halogenessigsäuren äusserst ähnlich ist.

Das Condensationsproduct von Diazoniumchlorid mit Santonsäure sei vorläufig als »Disazosantonsäure« bezeichnet.

Schliesslich sei erwähnt, dass es unter besonderen Cautelen auch gelang, das Santonin bezw. die Santoninsäure mit dem Diazoniumchlorid des Anilins zu verketten; die Eigenschaften[2]) dieses Körpers weichen aber von denjenigen des oben beschriebenen ab.

Zweck dieser vorläufigen Mittheilung ist, die Fachgenossen zu bitten, dies neue Arbeitsgebiet in den angedeuteten Richtungen mir und meinen Mitarbeitern für einige Zeit zu überlassen.

## 271. G. Errera: Condensationsproducte aus Acetondicarbonsäureester und Orthoameisensäureester.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

In seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Orthoameisensäureester auf $\beta$-Ketonsäureester hat Claisen[3]) gezeigt, dass dieselbe in doppelter Weise verlaufen kann. Mit Acetylchlorid als Condensationsmittel tauscht der Orthoameisensäureester zwei seiner Aethoxylgruppen gegen den Carbonylsauerstoff aus; bei Anwendung von Essigsäureanhydrid reagirt der Orthoameisensäureester mit dem Methylen des Ketonsäureesters, indem unter Austritt von zwei Alkoholmolekülen ein Oxymethylenderivat entsteht.

Die erste Reaction hat Claisen[4]) schon auf den Acetondicarbonsäureester angewandt, die zweite nicht, und es schien mir interessant, sie bei dieser Verbindung, die zwei reactionsfähige Methylengruppen enthält, zu prüfen. Obgleich es mir noch nicht gelingen wollte, die primär entstehenden Reactionsproducte zu isoliren, so sprechen doch die Verbindungen, die aus ihnen unter Einwirkung von Ammoniak entstehen, für die Auffassung, dass der erste Vorgang bei der Einwir-

[1]) E. Wedekind, diese Berichte 30, 2996.
[2]) z. B. Schmp. 112—114°.
[3]) Ann. d. Chem. 297, 1.
[4]) Diese Berichte 29, 1005.

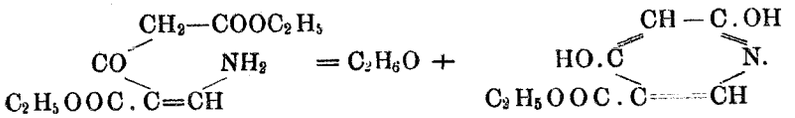
kung von Orthoameisensäureester auf den Acetondicarbonsäureester durch die folgenden Gleichungen auszudrücken sei:

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC.CH_2 \\ \quad\quad CO \\ C_2H_5OOC.CH_2 \end{array} + (C_2H_5O)_2CH.OC_2H_5 = \begin{array}{l} C_2H_5OOC.CH_2 \\ \quad\quad CO \\ C_2H_5OOC.C:CH.OC_2H_5 \end{array} + 2\,C_2H_6O.$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC.CH_2 \\ \quad\quad CO \\ C_2H_5OOC.CH_2 \end{array} \begin{array}{l} (C_2H_5O)_2CH.OC_2H_5 \\ + \\ (C_2H_5O)_2CH.OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5OOC.C:CH.OC_2H_5 \\ \quad\quad CO \\ C_2H_5OOC.C:CH.OC_2H_5 \end{array} + 4\,C_2H_6O.$$

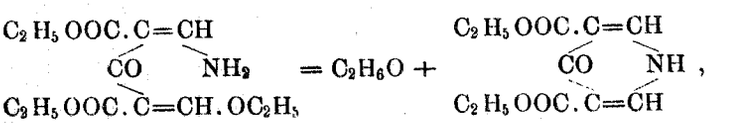
Durch Ammoniak verwandelt sich der Aethoxymethylenacetondicarbonsäureester in den 2.4-Dioxypyridin-5-carbonsäureester unter wahrscheinlicher Zwischenbildung des Amidomethylenacetondicarbonsäureesters und nachfolgender Ringschliessung mit Alkoholabspaltung:

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC.CH_2 \\ \quad\quad CO \\ C_2H_5OOC.C:CH.OC_2H_5 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} C_2H_5OOC.CH_2 \\ \quad\quad CO \\ C_2H_5OOC.C:CH.NH_2 \end{array} + C_2H_6O.$$



In entsprechender Weise entsteht aus dem Diäthoxymethylenacetondicarbonsäureester der 4-Pyridon-3.5-dicarbonsäureester, indem die Alkoholabspaltung, wie später gezeigt wird, zwischen den zwei Aethoxymethylengruppen, und nicht zwischen einer Aethoxymethylen- und einer Carbäthoxyl-Gruppe, gemäss den Gleichungen:

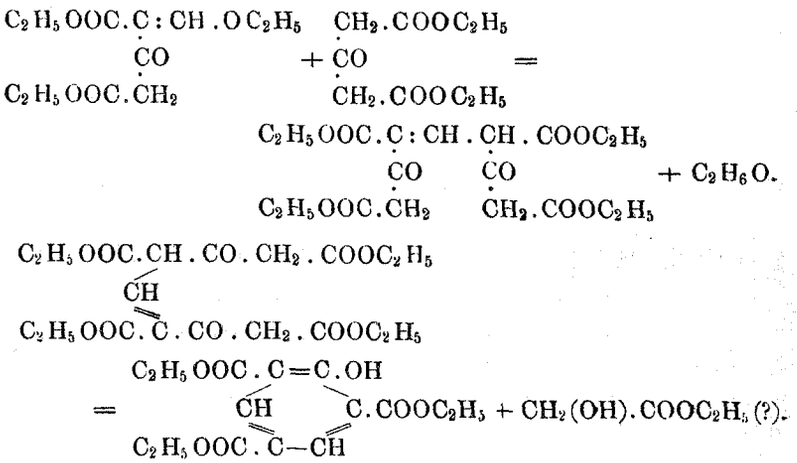
$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC.C:CH.OC_2H_5 \\ \quad\quad CO \\ C_2H_5OOC.C:CH.OC_2H_5 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} C_2H_5OOC.C:CH.NH_2 \\ \quad\quad CO \\ C_2H_5OOC.C:CH.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_6O,$$



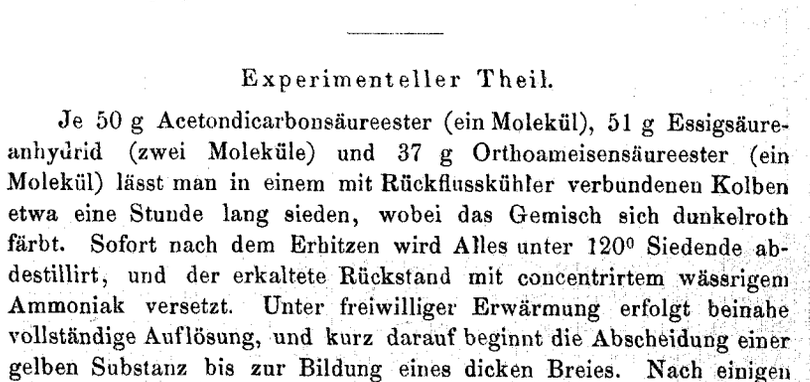
stattfindet.

Endlich wirkt der Aethoxymethylenacetondicarbonsäureester auf ein Molekül Acetondicarbonsäureester ein unter Bildung von Methenyl-bis-acetondicarbonsäureester, einem 1,5-Diketon. Aus diesem nicht isolirten Zwischenproduct entsteht unter innerer Condensation

und Abspaltung der Gruppe $CH_2 . COOC_2H_5$, vielleicht in Gestalt von Glykolsäureester, der Oxytrimesinsäureester:



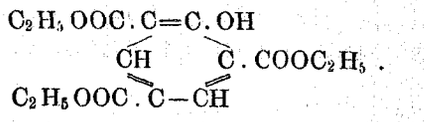
$$C_2H_5OOC.C:CH.OC_2H_5 \quad CH_2.COOC_2H_5$$
$$CO \qquad + \quad CO \qquad =$$
$$C_2H_5OOC.CH_2 \qquad CH_2.COOC_2H_5$$
$$C_2H_5OOC.C:CH.CH.COOC_2H_5$$
$$CO \quad CO \qquad + C_2H_6O.$$
$$C_2H_5OOC.CH_2 \quad CH_2.COOC_2H_5$$



$$C_2H_5OOC.CH.CO.CH_2.COOC_2H_5$$
$$CH$$
$$C_2H_5OOC.C.CO.CH_2.COOC_2H_5$$
$$C_2H_5OOC.C=C.OH$$
$$= \quad CH \quad C.COOC_2H_5 + CH_2(OH).COOC_2H_5\,(?).$$
$$C_2H_5OOC.C-CH$$

## Experimenteller Theil.

Je 50 g Acetondicarbonsäureester (ein Molekül), 51 g Essigsäureanhydrid (zwei Moleküle) und 37 g Orthoameisensäureester (ein Molekül) lässt man in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben etwa eine Stunde lang sieden, wobei das Gemisch sich dunkelroth färbt. Sofort nach dem Erhitzen wird Alles unter 120° Siedende abdestillirt, und der erkaltete Rückstand mit concentrirtem wässrigem Ammoniak versetzt. Unter freiwilliger Erwärmung erfolgt beinahe vollständige Auflösung, und kurz darauf beginnt die Abscheidung einer gelben Substanz bis zur Bildung eines dicken Breies. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag von den Mutterlaugen getrennt, in Wasser vertheilt und mit Salzsäure versetzt. Der entstehende röthliche Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt, wobei er sich in zwei Verbindungen theilt, von denen eine sehr leicht, die andere schwer löslich ist.

Oxytrimesinsäureester, 

$$C_2H_5OOC.C=C.OH$$
$$CH \quad C.COOC_2H_5\,.$$
$$C_2H_5OOC.C-CH$$

Die leicht in Benzol lösliche Substanz bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als röthlicher Syrup zurück, der beim Erkalten fest wird. Durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Alkohol erhält man weisse Nadeln, die bei 83° schmelzen und deren Zusammen-

setzung, Molekulargewicht (in Benzollösung nach der Siedemethode bestimmt) und sämmtliche anderen Eigenschaften keinen Zweifel zulassen, dass die Verbindung identisch ist mit dem Oxytrimesinsäureester, den Ost[1]) auf anderem Wege darstellte.

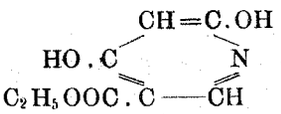
$C_{15}H_{18}O_7$. Ber. C 58.06, H 5.81, M.-G. 310.
Gef. » 58.49, 58.13, 58.17, » 5.89, 5.94, 5.86, » 304.

Beim Kochen des Esters mit Kalilauge und beim Fällen der nicht zu sehr verdünnten Lösung mit Salzsäure, entsteht ein saures Kaliumsalz der Oxytrimesinsäure, in Wasser und Alkohol löslich, das aus alkoholhaltigem Wasser in langen, faserigen, weissen Nadeln krystallisirt. Die bei 130° getrocknete Substanz gab folgende Analysenzahlen:

$C_9H_5KO_7$. Ber. C 40.91, H 1.90, K 14.77.
Gef. » 40.31, » 2.12, » 14.76.

Derselbe Oxytrimesinsäureester bildet sich, ohne Ammoniaksalz, beim Destilliren des Rohproductes, entstanden aus der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Gemisch der beiden Ester, unter vermindertem Druck. Unter bedeutender Gasentwickelung und Schwarzfärbung des schmierigen Rückstandes sammelt sich in der Vorlage eine bei über 250° destillirende Flüssigkeit, aus der Krystalle des Oxytrimesinsäureester sich absetzen.

2.4-Dioxypyridin-5-carbonsäureester (Dioxynicotinsäureester),



Die schwer in Benzol lösliche Substanz wird aus Alkohol und aus kochendem Wasser unter Knochenkohlezusatz umkrystallisirt. Aus Wasser scheidet sie sich in glänzenden, flachen, weissen Nadeln, aus Alkohol in kürzeren Krystallen, aus Benzol in kleinen Blättchen ab, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen.

$C_8H_9NO_4$. Ber. C 52.46, H 4.92, N 7.65.
Gef. » 52.70, » 5.11, » 7.69.

Der Ester ist wenig in Benzol und Wasser, leichter in Alkohol löslich; in concentrirten Säuren und auch in verdünnten Basen löst er sich unter Bildung der entsprechenden Salze. Die Salze mit Säuren sind unbeständig und werden von viel Wasser unter Abscheidung des Esters zersetzt.

Die Baryumverbindung, $(C_8H_8NO_4)_2Ba + 6H_2O$, wird aus einer Lösung des Esters in ammoniakhaltigem Wasser durch Baryumchlorid gefällt. Gewaschen und vorsichtig in warmem Wasser aufgenommen (bei längerem Kochen zersetzt sie sich), scheidet sie sich

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **14**, 97.

in Gestalt eines krystallinischen flockigen Niederschlages aus. Die lufttrockne Substanz enthält 6 Moleküle Krystallwasser, welche sie bei 150° verliert.

$(C_8H_8NO_4)_2Ba + 6H_2O$. Ber. Ba 22.50, $H_2O$ 17.73.
Gef. » 22.47, » 17.37.

Während der 4.6-Dioxypicolincarbonsäureester nach Knoevenagel[1]) Hydroxylamin gegenüber sich als ein Diketon verhält, da er ein Dioxim bildet, reagirt der Dioxynicotinsäureester dagegen nicht unter denselben Umständen.

Die wässrige Lösung des Esters giebt, mit Eisenchlorid versetzt, eine braunrothe Färbung.

Monoacetylverbindung, $C_5H_3NO_2(C_2H_3O)(COOC_2H_5)$.

Dieselbe entsteht beim Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid und Verjagen des überschüssigen Anhydrids auf dem Oelbade bei 150—160°. Der Rückstand erstarrt zu einer harten, faserigen, krystallinischen Masse, die zuerst aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisirt wird.

$C_{10}H_{11}NO_5$. Ber. C 53.33, H 4.89, N 6.22.
Gef. » 53.36, » 5.13, » 6.11.

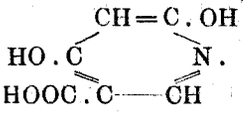
Der Monoacetyldioxynicotinsäureester krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen, flachen Nadeln, aus Benzol, in welchem er schwer löslich ist, in kleinen dicken Krystallen; er schmilzt bei 147—148°, wird von kochendem Wasser gelöst und langsam verseift; die Verseifung findet sofort beim Lösen in wässrigem Ammoniak und beim Fällen mit Säuren statt. Ein Diacetylderivat darzustellen, ist mir nicht geglückt.

Monobromverbindung, $C_5H_3BrNO_2 . COOC_2H_5$.

Aus einer wässrigen kalten Lösung des Esters schlägt Bromwasser eine weisse Substanz nieder. Man beseitigt mit einigen Tropfen von einer Lösung schwefliger Säure das überschüssige Brom, filtrirt und krystallisirt aus Weingeist. Weisse derbe Nadeln, die am Licht sich gelb färben, im Capillarrohr erhitzt, sich unter Schwärzung bei etwa 225° zersetzen, ohne zu schmelzen; in Wasser, Benzol, Ligroïn unlöslich, werden sie von wässrigen Alkalien leicht aufgenommen.

$C_8H_8BrNO_4$. Ber. Br 30.53. Gef. Br 30.62.

2.4-Dioxypyridin-5-carbonsäure (Dioxynicotinsäure),



Zur Gewinnung dieser Säure kocht man einige Minuten lang eine wässrig-alkalische Lösung des entsprechenden Esters. Mit Salzsäure

[1]) Diese Berichte **31**, 771.

fällt ein fast farbloser, in gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren kaum löslicher Niederschlag, welcher aber aus viel siedendem Wasser in Gestalt äusserst feiner mikroskopischer Nadeln krystallisirt. Von concentrirter Schwefelsäure wird er gelöst und aus dieser Lösung von Wasser unzersetzt gefällt. Er schmilzt bei etwa 310°.

$C_6H_5NO_4$. Ber. C 46.45, H 3.23, N 9.03.
Gef. » 46.64, » 3.44, » 8.76.

Aus einer wässrig-ammoniakalischen, durch Kochen vom überschüssigen Ammoniak befreiten Lösung fällt Silbernitrat ein weisses Salz, welches abgesaugt, mit Wasser und Weingeist gewaschen, in Alkohol vertheilt und mit Aethyljodid gekocht, den Ester wieder herstellt. Die Esterificirung durch Alkohol und Salzsäure wollte mir nicht gelingen, wahrscheinlich der Unlöslichkeit der Säure wegen.

Die Monobromverbindung, $C_5H_3BrNO_2.COOH$, entsteht aus dem entsprechenden Ester durch Verseifung mit wässrigen Alkalien. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol leichter löslich, und scheidet sich daraus als ein krystallinisches Pulver ab. Im Capillarrohr erhitzt, verkohlt sie bei etwa 250°, ohne zu schmelzen.

$C_6H_4BrNO_4$. Ber. Br 34.19. Gef. Br 34.14.

2.4-Dioxypyridin, $HO.C_5H_3N.OH$ (CH—C.OH / HO.C N. / CH=CH)

Die Base wird leicht und in theoretischer Ausbeute durch Erhitzen der Dioxynicotinsäure resp. deren Ester mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr erhalten. Je 2 g des Esters, in 7—8 ccm starker Salzsäure gelöst, werden in ein Einschmelzrohr eingeschlossen und zwei Stunden lang bei etwa 160° erhitzt. Nach dem Erkalten findet man die Säure in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages abgeschieden; die Rohre werden geöffnet, um das Aethylchlorid entweichen zu lassen, wieder zugeschmolzen und nunmehr einige Stunden bei 190—200° erhitzt. Selbstverständlich erhitzt man, wenn man von der Säure statt von dem Ester ausgeht, sofort auf die höhere Temperatur. Beim Oeffnen der Rohre entweicht Kohlensäure, und die klar gewordene und ungefärbte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedampft. Der syrupdicke, noch überschüssige Salzsäure enthaltende Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoniakwasser genau neutralisirt. Die saure Reaction auf Lakmus verschwindet, sobald das Chlorhydrat der Base vollständig zersetzt ist. Die Base scheidet sich als sandiges krystallinisches Pulver aus und wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

$C_5H_5NO_2$. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.
Gef. » 53.86, » 4.74, » 12.41.

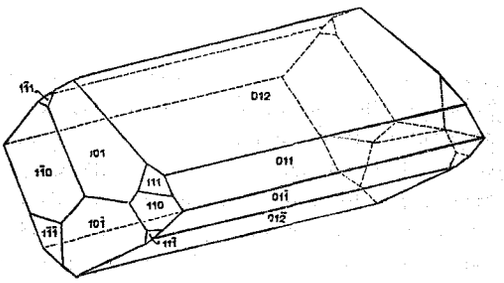
Das 2.4-Dioxypyridin schmilzt unter Zersetzung bei 260—265°, scheidet sich aus Wasser in grossen weissen, undurchsichtigen, aus Alkohol in glänzenden durchsichtigen Krystallen ab, deren Messung Hr. Prof. La Valle übernommen hat, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche. Die Resultate, welche er mir gütigst mittheilte, sind die folgenden:

Krystallsystem: Rhombisch

$a : b : c = 0.61340 : 1 : 1.29473.$

Beobachtete Formen und Combinationen

$\{110\}, \{120\}, \{011\}, \{101\}, \{111\}$.




| Winkel | Gemessen Grenzwerthe | Gemessen Mittelwerthe | Berechnet | N |
|---|---|---|---|---|
| $101 : 10\bar{1}$ | 50° 40′ — 50° 44′ | 50° 42′ | — | 2 |
| $110 : 1\bar{1}0$ | 63° 2′ — 63° 5′ | 63° 3′ | — | 2 |
| $110 : 011$ | 65° 21′ — 65° 37′ | 65° 30′ | 65° 33′ 20″ | 4 |
| $101 : 011$ | 74° 37′ — 75° 10′ | 74° 56′ | 74° 49′ 42″ | 4 |
| $012 : 011$ | 19° 16′ — 19° 24′ | 19° 23′ | 19° 24′ 5″ | 4 |
| $111 : 101$ | — | 22° 2′ | 21° 59′ 28″ | 1 |
| $111 : 110$ | 28° 35′ — 28° 37′ | 28° 36′ | 29° — 4″ | 2 |
| $011 : 01\bar{1}$ | 75° 7′ — 75° 27′ | 75° 17′ | 75° 21′ 44″ | 2 |

»Die Krystalle sind immer nach der Axe $\times$ gewachsen und einige tafelförmig nach $\{011\}$. Alle zeigen gut entwickelt die Terminalflächen, $\{110\}$, $\{101\}$, schlecht entwickelt aber die Pyramidenflächen $\{111\}$. Die, die Prismenzone parallel der Axe $\times$ bildenden Flächen zeigen fast immer mehrfache Bilder. Die Kleinheit der Kryställchen gestattete nicht, die optischen Beobachtungen zu ergänzen.«

Die Base ist sehr wenig in kaltem Wasser und Alkohol lös'ich, fast garnicht in Aether; die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung, fällt nicht durch Platinchlorid. Dampft man eine Lösung von Dioxypyridin in Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine weisse, strahlige, krystallinische Masse des in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salzsäuresalzes.

### Dibromdioxypyridin, $C_5H_3Br_2NO_2$.

Diese Verbindung entsteht beim Versetzen einer wässrigen kalten Lösung des Dioxypyridins mit Bromwasser und beim Beseitigen des

überschüssigen Broms durch schweflige Säure. Langsam scheidet sich eine weisse Fällung aus, die man aus siedendem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. Man erhält im ersten Falle weisse Nadeln, im zweiten harte kleine Prismen, deren Analyse ergab:

$C_5H_3Br_2NO_2$. Ber. Br 59.48. Gef. Br 59.11.

Das Dibromdioxypyridin löst sich in kaltem Wasser kaum, leichter in warmem und in Alkohol Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Säuren gefällt und ist im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich. Eine sehr charakteristische Fällung wird durch Silbernitrat in einer warmen wässrigen Lösung der Substanz hervorgerufen; langsam scheiden sich schimmernde weisse, in Ammoniakflüssigkeit und Salpetersäure leicht lösliche Blättchen aus, deren Salpetersäurelösungen beim Kochen unter Abscheidung einer gelben Substanz, wahrscheinlich Bromsilber, sich zersetzen. Das Dibromdioxypyridin färbt sich, im Capillarrohr erhitzt, bei etwa 225° und ist bei 240° vollständig in eine schwarze Masse umgewandelt.

Diäthoxypyridin, $C_2H_5O.C^{CH-C.OC_2H_5}_{CH=CH}{}^{\diagup\!\!\diagdown N}$.

Dioxypyridin wird in einer bimolekularen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und geschüttelt, bis der anfänglich braune, silberoxydhaltige Niederschlag fast weiss geworden ist. Das Silbersalz wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, über Nacht mit Alkohol und überschüssigem Jodäthyl stehen gelassen und zuletzt auf dem Wasserbade eine Stunde lang gekocht. Die Flüssigkeit wird filtrirt, mit Salzsäure stark angesäuert und auf dem Wasserbade vollständig eingedampft. Der syrupdicke Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Kalilauge versetzt, die eine ölige Scheidung hervorruft, und mit Wasserdampf destillirt. Das wässrige Destillat mit den übergegangenen, schweren, öligen Tropfen wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kaliumhydratstücken getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand rectificirt. Die ganze Menge destillirte bei etwa 230—232° und gab folgende Analysenzahlen:

$C_9H_{13}NO_2$. Ber. C 64.67, H 7.78, N 8.38.
Gef. » 64.93, » 7.99, » 8.32.

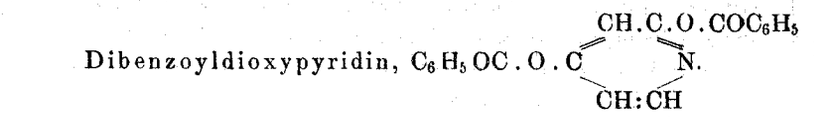
Die Base besitzt intensiven Pyridingeruch, ist sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig, schwerer als Wasser; beim Eindampfen mit Salzsäure hinterbleibt kein festes Salz.

Das Platindoppelsalz fällt durch Platinchlorid aus der alkoholischen Lösung der Base als Niederschlag, der aus Weingeist in orangefarbenen Nadeln krystallisirt.

Die Quecksilberchloridverbindung krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in weissen Nadeln, die bei 167° schmelzen und nach der Base riechen.

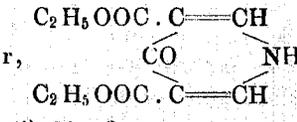
Der Mangel an Substanz erlaubte mir nicht, die Spaltungsproducte der Base zu untersuchen, jedoch lassen ihre Eigenschaften kaum einen Zweifel, dass in ihr der Sauerstoffäther vorliegt. Man vergleiche die zwei Aether des $\alpha$-Oxypyridins ($\alpha$-Pyridon)[1]).

Der einzige Versuch, den Stickstoffäther einer tautomeren Form des Dioxypyridins darzustellen, ist mir nicht gelungen. Ein Gramm der Base im Einschmelzrohr mit überschüssigem Jodäthyl auf etwa 200° erhitzt, gab nur eine braune, jodhaltige Schmiere.

Dibenzoyldioxypyridin, 

Die Verbindung entsteht beim Schütteln einer schwach alkalischen Lösung des Dioxypyridins in Kalilauge mit überschüssigem Benzoylchlorid. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. Glänzende, in Wasser, Basen und Säuren unlösliche, in Weingeist leicht lösliche Blättchen, die bei 103° schmelzen.

$C_{19}H_{13}NO_4$. Ber. N 4.39. Gef. N 4.59.

4-Pyridon-3.5-dicarbonsäureester, 

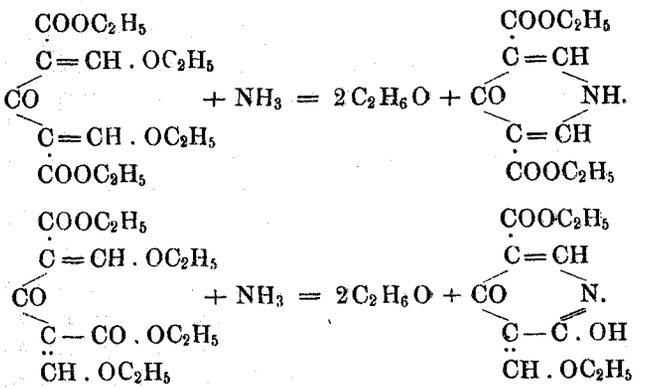
20 g Acetondicarbonsäureester (1 Molekül), 30 g Orthoameisensäureester (2 Moleküle) und 41 g Essigsäureanhydrid (4 Moleküle) wurden unter Rückfluss etwa eine Stunde gekocht; darauf wird alles, was unter 140° siedet, abdestillirt und der erkaltete Rückstand mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Die ausgeschiedene Masse bestand aus dem schon beschriebenen Gemisch der Ammoniumverbindungen von Oxytrimesinsäureester und Dioxynicotinsäureester. Aus der auf dem Wasserbade stark eingedunsteten Mutterlauge bildete sich beim Erkalten ein brauner krystallinischer Niederschlag, welcher mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus viel siedendem Weingeist unter Knochenkohlezusatz wiederholt umkrystallisirt wurde. Man erhielt so ca. 1 g einer in silberglänzenden flachen Nadeln krystallisirenden Substanz, welche bei der Analyse die folgenden Werthe ergab.

$C_{11}H_{13}NO_5$. Ber. C 55.23, H 5.44, N 5.86.
Gef. » 55.21, » 5.65, » 5.80.

---

[1]) Diese Berichte 24, 3144.

Nach der empirischen Formel ist die neue Substanz aus Diäthoxymethylenacetondicarbonsäureester und Ammoniak durch die Abspaltung zweier Alkoholmoleküle entstanden. Je nachdem die Alkoholabspaltung zwischen zwei Aethoxymethylengruppen oder zwischen einer Carboxäthyl- und einer Aethoxymethylen-Gruppe stattfindet[1]), erhält man für die Verbindung $C_{11}H_{13}NO_5$ die Constitutionsformel des Diäthylesters einer 4-Pyridon-3.5-dicarbonsäure oder einer 4.6-Dioxypyridin-5-oxymethylen-3-carbonsäure gemäss den Gleichungen:



Die Reaction verläuft, wie später gezeigt wird, nach dem ersten Schema; demnach ist die neue Verbindung als ein $\gamma$-Pyridonderivat aufzufassen. Der 4-Pyridon-3.5-dicarbonsäureester schmilzt, rasch erhitzt, bei 251°, ist in Wasser und Benzol nicht, in Alkohol schwer, in Alkalien und starken Säuren leicht löslich; aus den sauren Lösungen wird er durch Wasser gefällt.

Wenn man den Ester im Einschmelzrohr mit starker Salzsäure einige Stunden auf 165° erhitzt, beobachtet man nach dem Erkalten die Bildung grösserer durchsichtiger Krystalle, die, aus der sauren Flüssigkeit herausgenommen und der Luft ausgesetzt oder mit Wasser benetzt, sofort undurchsichtig und porzellanartig werden. Die neue Verbindung, die aus Mangel an Substanz nicht analysirt werden konnte, aber vermuthlich die dem Ester entsprechende freie Säure ist, ist in warmem Wasser wenig, in kaltem kaum löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Farbreaction und schmilzt bei etwa 315° unter Braunfärbung und Kohlensäureentwickelung. Dieselbe Säure entsteht in Gestalt eines krystallinischen Pulvers beim Kochen des Esters mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure.

---

[1]) Alkoholabspaltung zwischen zwei Carboxäthylgruppen ist a priori sehr unwahrscheinlich.

Beim Erhitzen der Säure mit starker Salzsäure während einiger Stunden auf etwa 210—215° im Einschmelzrohr erfolgt klare Lösung. Beim Oeffnen des Rohrs bemerkt man Kohlensäure-Entwickelung, und die Flüssigkeit hinterlässt, in einem Uhrglas auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, farblose Nadeln eines Chlorhydrats. Die Base wird aus dem Salzsäuresalz durch Versetzen mit Sodalösung, Eindampfen bis zur Trockne und Extrahiren mit absolutem Alkohol in Freiheit gesetzt.

Durch Lösen in Wasser und freiwilliges Verdunstenlassen hinterbleibt die Base als eine krystallinische Masse, Schmp. 63°, die im Vacuum über Schwefelsäure efflorescirt, dann bei 115—120° und nach dem Waschen mit siedendem Aether bei 139—140° schmilzt. Die Base ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether und Chloroform löslich; mit Bromwasser versetzt, giebt sie einen in glänzenden Schuppen krystallisirenden Niederschlag, der oberhalb 300° verkohlt, ohne zu schmelzen; die nicht zu starken wässrigen Lösungen werden von Quecksilber- und Platin-Chlorid nicht gefällt.

Die sämmtlichen Eigenschaften, der Schmelzpunkt der anhydrischen Base ausgenommen, treffen mit denen des γ-Pyridons zusammen; wenn man jedoch bedenkt, dass Lerch[1]) 94—95° als Schmelzpunkt des γ-Pyridons angiebt, den Haitinger und Lieben[2]) bei 148° feststellten, ist kaum ein Zweifel, dass der mangelhaften Reinheit des von mir dargestellten Productes der Unterschied zuzuschreiben ist. Der ursprüngliche Ester ist also als γ-Pyridondicarbonsäureester aufzufassen, während aus einem Dioxypyridinäthoxymethylencarbonsäureester das 2.4-Dioxypyridin hätte erhalten werden müssen. Ich gedenke jedoch die Structurformel des Esters mit der Analyse der Base besser festzustellen, sobald ich über eine grössere Menge von Substanz verfügen werde.

Die Versuche, um die primär entstehenden Producte der Reaction zwischen Orthoameisensäureester und Acetondicarbonsäureester resp. einige Derivate des letzteren zu isoliren, werden fortgesetzt.

Messina. Universitätslaboratorium. Juni 1898.

[1]) Monatshefte f. Chem. 5, 367. [2]) Ibid. 6, 279.

## 272. Br. Pawlewski: Ueber Fluorescenz der Anthranilsäure.

(Eingeg. am 20. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. M. Krüger.)

In Anbetracht der in jüngster Zeit erschienenen Untersuchungen über die Fluorescenz von Lösungen organischer Körper, wird es vielleicht angezeigt sein, über die Fluorescenz eines Körpers von einfacherem Baue, wie es die Anthranilsäure ist, zu berichten, um so mehr, als diese Säure, was Fluorescenz anbelangt, sich merkwürdig und vielleicht etwas abweichend von anderen, bis jetzt untersuchten Körpern verhält.

Die Fluorescenz der Anthranilsäure in wässrigen Lösungen ist bekannt; im Lehrbuche der organischen Chemie von Kolbe-Meyer, J. 1884, II. Bd. 663, finden wir die Bemerkung, dass eine wässrige Lösung dieser Säure »schwach blau« fluorescirt. Ueber die Fluorescenz anderer Lösungen dieser Säure habe ich vorläufig keine Angabe gefunden; meine Beobachtungen haben gezeigt, dass die Fluorescenz in anderen Lösungen oft so deutlich ist, dass sie garnicht übersehen werden kann und nicht mit Schweigen übergangen werden soll.

In Alkoholen, Fettsäuren, Ketonen und Estern tritt die Fluorescenz stark auf und wird augenscheinlich desto deutlicher, je zusammengesetzter das angewandte Lösungsmittel ist. In anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Aether, Benzol, Chloroform, Brombenzol, Epichlorhydrin, Aethylcarbonat, Monochloräthylacetat, Anisol u.s.w., tritt eine starke und schöne violette Fluorescenz auf. Eine sehr starke dunkelblaue Fluorescenz giebt die Anthranilsäure in einer wässrigen Lösung von Formaldehyd. Derartige, mehrere Wochen im Tageslichte gehaltene Lösungen zeigen keine Veränderungen; es kann hier deshalb wohl von keiner chemischen Reaction die Rede sein.

Die prachtvollste Fluorescenz, die man a priori kaum hätte vermuthen können, tritt bei der Lösung der Anthranilsäure in Oenanthol, Oleïnsäure und Glycerin auf. In den beiden letzteren Flüssigkeiten muss man die Anthranilsäure in der Wärme auflösen.

Es giebt auch Lösungsmittel, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Chlorpikrin, Ameisensäure, Anilin und Phenylsenföl, in welchen die Anthranilsäure keine Fluorescenz zeigt.

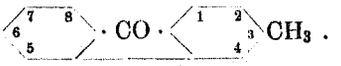
In allen anderen Fällen, in welchen die Fluorescenz der Anthranilsäure auftritt, kann sie durch Hinzugabe von Natrium- oder Kalium-Hydroxyd aufgehoben werden.

Lemberg, 17. Juni 1898.

## 273. Fritz Ullmann und Ed. Mallet: Ueber einige Fluorenonderivate.

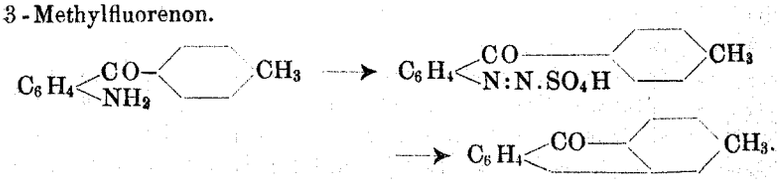
(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Krüger.)

Analog der Synthese des Fluorenons aus *o*-Aminobenzophenon durch salpetrige Säure haben wir das 3-Methylfluorenon und das 2-Nitrofluorenon dargestellt.

I. 3-Methylfluorenon, 

Zur Herstellung des zu den Versuchen nöthigen *o*-Aminophenyl-*p*-tolyl-ketons, wurde in der *p*-Toluyl-*o*-Benzoësäure die Carboxylgruppe durch Amid ersetzt, entsprechend der von Graebe und Ullmann[1]) für Aminobenzophenon angegebenen Methode. Da diese Darstellung inzwischen auch von H. Kippenberg[2]) angewandt wurde, brauchen wir nicht weiter darauf einzugehen.

Das *o*-Aminoketon liefert entsprechend folgenden Formeln das 3-Methylfluorenon.



5 g *o*-Aminophenyl-*p*-tolyl-keton wurden in 25 cm 10-procentiger Schwefelsäure gelöst, und mit 1.8 g Natriumnitrit diazotirt. Beim Erwärmen der Diazolösung trübte sich dieselbe unter heftiger Stickstoffentwickelung. Das gebildete 3-Methylfluorenon wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung von etwas gebildetem *o*-Oxyphenyl-*p*-tolyl-keton durch Waschen mit Natronlauge befreit und der Aether hierauf verdunstet. Das hinterbleibende Methylfluorenon ist sofort fast rein. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gelbe Krystallblättchen, welche bei 66.5° (corr.) schmelzen. Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroïn und unlöslich in Wasser, aber flüchtig mit Wasserdämpfen.

0.1246 g Sbst.: 0.3944 g $CO_2$, 0.0595 g $H_2O$.

$C_{14}H_{10}O$. Ber. C 86.60, H 5.15.
Gef. » 86.34, » 5.31.

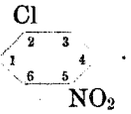
Die Ausbeute war 4 g 3-Methylfluorenon und 0.2 g *o*-Oxyphenyl-*p*-tolyl-keton. Letztere Verbindung schmilzt bei 61.5° und ist identisch mit dem von I. Goldberg erhaltenen Product[3]).

[1]) Ann. d. Chem. **291**, 16. [2]) Diese Berichte **30**, 1132.

[3]) Irma Goldberg, Sur qq. dérivés des acides alcoyle-oxybenzoïques. Thèse inaug. Genève 1897.

II. 2-Nitrofluorenon.

Das durch Condensation des Chlorides der Nitrochlorbenzoësäure, $CO_2H.(1)C_6H_3<^{Cl\ (2)}_{NO_2\ (5)}$, mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene Nitrochlorbenzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_3<^{Cl\ (2)}_{NO_2\ (5)}$, verwandelt sich beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in Nitroaminobenzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_3<^{NH_2\ (2)}_{NO_2\ (5)}$. Letzteres liefert beim Diazotiren und nachfolgenden Erhitzen der Lösung fast quantitativ 2-Nitrofluorenon.

Nitrochlorbenzophenon, $C_6H_5.CO.$  .



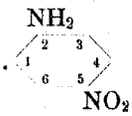
10 g bei 120° getrockneter 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure wurden, mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid gemengt, auf dem Wasserbade erwärmt und das gebildete Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt. Man verdünnt hierauf mit ca. 100 ccm Benzol, giebt 10 g Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt während einer Stunde auf dem Wasserbade. Nach der Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindung mit Wasser wäscht man die Benzollösung mit Salzsäure, Wasser und Natronlauge und verdunstet das Lösungsmittel. Man erhält so das Nitrochlorbenzophenon sofort rein.

Für die Analyse wurde das Product aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch man weisse Krystallnadeln vom Schmp. 86° (corr.) erhielt.

0.1508 g Sbst.: 7.9 ccm (24°, 727 mm).

$C_{13}H_8NO_3Cl$. Ber. N 5.35, Gef. N 5.64.

Das Nitrochlorbenzophenon ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in Ligroïn und unlöslich in Wasser. In demselben ist das Chloratom ebenso leicht beweglich wie in dem von Schöpff[1]) beschriebenen Bromnitrobenzophenon; zudem sind die Ausbeuten besser, als mit der entsprechenden Bromverbindung.

Nitroaminobenzophenon, $C_6H_5.CO.$  .



5 g Nitrochlorbenzophenon wurden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak während 3—4 Stunden im Einschlussrohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Röhre mit grossen gelbrothen Krystallprismen von blauem Reflex erfüllt, welche das gesuchte Nitro-

[1]) Diese Berichte 24, 3774.

aminobenzophenon waren. Das Product war sofort rein und schmolz bei 161.5° (corr.). Ausbeute 4.5 g.

0.1414 g Sbst.: 0.3357 g $CO_2$, 0.0554 g $H_2O$.
0.1457 g Sbst.: 15.8 ccm (23°, 729 mm).

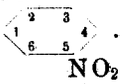
$C_{13}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 64.46, H 4.13, N 11.57.
Gef. » 64.75, » 4.35, » 11.74.

Das Nitroaminobenzophenon löst sich leicht in Alkohol und Eisessig in der Wärme auf. In Säuren ist es mit gelbrother Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser fällt die freie Base wieder aus.

2-Nitrofluorenon, .

Beim Behandeln von 5 g Nitroaminobenzophenon mit 1.5 g Natriumnitrit und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure in der beim Aminophenyl-*p*-tolyl-keton angegebenen Weise erhielt ich 3.5 g 2-Nitrofluorenon vom Schmp. 218.5° (corr.). Dieses Nitrofluorenon ist, wie aus den Eigenschaften bestimmt hervorgeht, identisch mit dem von Schultz[1]) durch Nitriren von Fluorenon erhaltenem Product, und wird die von ihm ermittelt Constitution durch vorstehende Synthese bestätigt.

Als Nebenproduct wurde 0.2 g Nitrooxybenzophenon erhalten.

Nitrooxybenzophenon, $C_6H_5.CO.$  .

Diesen in obiger Reaction als Nebenproduct erwähnten Körper erhält man leicht und in quantitativer Ausbeute, wenn man das oben beschriebene Nitrochlorbenzophenon mit 1—1½ Molekülen Kaliumhydroxyd und etwas Wasser im Einschlussrohr während 5—6 Stunden auf 150—160° erwärmt. Die stark gelb gefärbte, klare Lösung giebt beim Neutralisiren mit Salzsäure einen weissen, flockigen Niederschlag, der bald krystallinisch wird und das gesuchte Nitrooxybenzophenon ist. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man weisse glänzende Krystalle vom Schmp. 124—124.5°.

0.1746 g Sbst.: 8.8 ccm (18°, 728 mm).

$C_{13}H_9O_4N$. Ber. N 5.76. Gef. N 5.6.

[1]) Ann. d. Chem. 203, 103.

## 274. Fritz Ullmann: Ueber Synthesen in der Carbazolgruppe.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Krüger.)

Die vor einiger Zeit von Graebe und Ullmann[1]) beschriebene Synthese des Carbazols, aus Phenylazimidobenzol durch Destillation, ist, wie aus einer in Gemeinschaft mit den HHrn. D. Kohan und K. Osmalovsky begonnenen Untersuchung hervorgeht, allgemeiner Anwendung fähig.

Wir haben bis jetzt eine ganze Reihe Azimidoderivate untersucht, die alle in gleicher Weise unter Stickstoffentwickelung in guter Ausbeute das betreffende Carbazol nach folgender Gleichung gaben:

Das *p*-Tolylazimido-*p*-toluol (Schmp. 95°) wandelt sich leicht in 3.7-Dimethylcarbazol (Schmp. 224° corr.) um.

Phenylazimido-*p*-Chlorbenzol (Schmp. 128°) giebt bei der Destillation wenig 2-Chlorcarbazol (Schmp. 244°), während sich der grösste Theil der Azimidoverbindung unzersetzt verflüchtigt.

Das Amidophenyl-azimidobenzol (Schmp. 159°) zersetzt sich zum Theil bei der Destillation. Das erhaltene 3-Amidocarbazol schmilzt unscharf bei 235—240° und ist identisch mit dem von Mazzara und Leonardi[2]) beschriebenen Product.

Ferner geht die Phenylazimidobenzoësäure (Schmp. 272°) beim Destilliren mit Kalk unter gleichzeitiger Kohlensäure- und Stickstoff-Entwickelung fast quantitativ in Carbazol (Schmp. 238°) über.

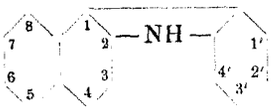
In analoger Weise bildet sich aus der *p*-Tolylazimidobenzoësäure (Schmp. 271°) glatt das 3-Methylcarbazol (Schmp. 207°).

Auch die Azimidonaphtalinderivate wandeln sich bei der Destillation in die betreffenden Naphtocarbazole um.

Aus Phenylazimidonaphtalin (Schmp. 149°) entsteht das 1.2-Naphtocarbazol (Schmp. 134.5°). Dasselbe ist identisch mit dem von Schöpff[3]) beschriebenen Product, jedoch ist der von demselben angegebene Schmelzpunkt (120°) zu niedrig, wie aus genauen, vergleichenden Versuchen des nach beiden Methoden dargestellten Naphtocarbazols hervorgeht.

[1]) Ann. d. Chem. **291**, 16. [2]) Gazz. chim. ital. **21**, 380.
[3]) Diese Berichte 29, 265.

Was die Nomenclatur dieser Naphtocarbazole anbelangt, so adoptire ich hier die von Graebe[1]) gemachten Vorschläge über Namen und Stellungsbestimmung der Carbazole, welche einen Benzol- und einen Naphtalinkern enthalten, wobei folgendes Schema in Anwendung kommt:




Der Darstellung des Phenazimidonaphtalins entsprechend, wurde das bisher nicht bekannte *p*-Tolylazimidonaphtalin (Schmp. 145°) dargestellt, das sich ebenfalls glatt in 1.2-Naphto-2'-Methylcarbazol (Schmp. 181°) verwandeln lässt.

Diese Untersuchung werden wir ausführlich ausarbeiten und seiner Zeit darüber berichten.

Genf, Universitätslaboratorium.

## 275. Fritz Ullmann: Ueber Schmelz- und Siede-Punkte der Chlorhydrate des Anilins, der Toluidine und der Xylidine.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Krüger.)

Gelegentlich einer Untersuchung über Umlagerung von Anhydroformaldehydverbindungen beobachtete ich, dass das salzsaure *p*-Toluidin einen ganz scharfen Schmelzpunkt zeigt und unzersetzt siedet. Da in der Literatur nur der Schmelzpunkt des salzsauren Anilins angegeben ist[2]), und ich über Siedepunkte nichts finden konnte, so bestimmte ich obige Constanten von einer Reihe primärer, salzsaurer, aromatischer Aminbasen.

Es zeigte sich nun, dass alle untersuchten Chlorhydrate einen ganz scharfen Schmelz- und Siede-Punkt besitzen. Es ist ferner der Unterschied der Siedepunkte der salzsauren Salze der isomeren Toluidine und Xylidine bedeutend grösser, als der der freien Basen selbst. *o*- und *p*-Toluidin sieden fast bei derselben Temperatur 199.4 und 200°, während die Siedepunkte der Chlorhydrate bei 242.2° und 257.5° liegen. Bei den Xylidinen liegt das Verhältniss analog, auch hier beträgt die Differenz zwischen dem Siedepunkte des *m*- und *p*-Xylidins 1°, während sie bei den salzsauren Salzen 12° ist.

[1]) Diese Berichte **27**, 3066. [2]) Diese Berichte **14**, 1083.

| | Siedepunkt der freien Base bei 728 mm Druck | Schmelzpunkt der Chlorhydrate | Siedepunkt der Chlorhydrate 728 mm Druck | 760 mm Druck |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5.NH_2$ | 182° | 198° | 243° | 245° |
| $o$-$C_6H_4<^{CH_3\ 1}_{NH_2\ 2}$ | 199.4° | 214.5—215° | 240.2° | 242.2° |
| $m$-$C_6H_4<^{CH_3\ 1}_{NH_2\ 3}$ | 202.5° | 228° | 247.8° | 249.8° |
| $p$-$C_6H_4<^{CH_3\ 1}_{NH_2\ 4}$ | 200° | 243° | 255.5° | 257.5° |
| $v$-$o$-$C_6H_4<^{CH_3\ 1}_{CH_3\ 2}<^{}_{NH_2\ 3}$ | 223.5° | 254° | 256° | 258° |
| $m$-$C_6H_4<^{CH_3\ 1}_{CH_3\ 3}<^{}_{NH_2\ 4}$ | 215.8—216° | 235° | 253.1° | 255.1° |
| $p$-$C_6H_4<^{CH_3\ 1}_{NH_2\ 2}<^{}_{CH_3\ 4}$ | 217.1° | 228° | 245.4° | 247.4° |
| $a$-$o$-$C_6H_4<^{CH_3\ 1}_{CH_3\ 2}<^{}_{NH_2\ 4}$ | 224° | 256° | 264° | 266° |

Die Siedepunkte dieser salzsauren Salze können mit Vortheil zur Charakterisirung sowie zur Beurtheilung der Reinheit der betreffenden Basen dienen, und zwar vor allem da, wo die Siedepunktsdifferenzen der freien Basen klein sind, und es sich darum handelt, geringe Mengen der einen oder der anderen Base einfach und rasch zu ermitteln.

Bekanntlich war es bis jetzt schwierig zu erkennen, ob dem Orthotoluidin etwas Paratoluidin beigemengt ist. Mit Hülfe der salzsauren Salze indessen lässt sich leicht schon ein Gehalt von 2 pCt. nachweisen. Während nämlich reines salzsaures Orthotoluidin constant bei 242.2° (corr.) siedet, gehen die Chlorhydrate von

98 pCt. Orthotoluidin und 2 pCt. Paratoluidin bei 242.2—243.1°
96 » » » 4 » » » 242.2—243.8°
90 » » » 10 » » » 242.2—246.5°

über.

Zur Darstellung der salzsauren Salze wurde die Base in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure das Chlorhydrat ausgefällt, welche Methode bei geringen Mengen am schnellsten zum Ziel führt. Nach der Destillation des salzsauren Salzes wurde zur Controlle die Base daraus wieder in Freiheit gesetzt und abermals destillirt. Der Siedepunkt hatte sich aber bei

allen untersuchten Basen nicht geändert. Der Schmelzpunkt der salzsauren Salze wurde sowohl mit dem krystallisirten als auch mit dem destillirten resp. sublimirten Producte bestimmt und in allen drei Fällen identisch befunden.

Das angewandte Thermometer war mit Naphtalin, Salicylsäuremethylester und Phtalsäureanhydrid controllirt worden; die bei 728 mm Druck angegebenen Temperaturen entsprechen den Beobachtungen. Die für 760 mm Druck angegebenen Siedepunkte sind nach der Tabelle von Crafts[1]) berechnet.

Da die Chlorhydrate merkwürdiger Weise ganz constant sieden, und das übergegangene Product nach dem Erkalten gar keine Zersetzung zeigte, so habe ich vom salzsauren Paratoluidin die Dampfdichte nach V. Meyer im Diphenylamindampf, also bei einer 52° höheren Temperatur als der Siedepunkt, bestimmt. Die Dichte betrug 2.5; demnach war das Chlorhydrat, das unzersetzt eine Dichte von 4.97 haben sollte, unter diesen Umständen vollständig dissociirt.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

## 276. M. Scholtz: Ueber Xylylendiaminbasen und über ein elf-gliedriges Ringsystem.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In der kürzlich erschienenen Mittheilung über die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf primäre, secundäre und tertiäre Amine theilte ich mit, dass aliphatische secundäre Amine mit *o*-Xylylenbromid zu Ammoniumbromiden zusammentreten:

$$C_6H_4{<}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + HN{<}^{R}_{R'} = C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}N{<}^{R}_{R'}{}_{Br} + HBr^2).$$

Diese Ammoniumbromide setzen sich, wie ebenfalls an mehreren Beispielen gezeigt wurde, bei weiterer Einwirkung secundärer Basen nochmals mit diesen um, indem Abkömmlinge des Xylylendiamins entstehen:

$$C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}N{<}^{R}_{R'}{}_{Br} + HN{<}^{R}_{R'} = C_6H_4{<}^{CH_2-N{<}^{R}_{R'}}_{CH_2-N{<}^{R}_{R'}} + HBr.$$

Ich habe nun auch die Einwirkung von Ammoniak auf diese Ammoniumbromide bei erhöhter Temperatur untersucht und bin da-

[1]) Diese Berichte **20**, 709. [2]) Diese Berichte **31**, 414.

bei zu einem unerwarteten Resultat gelangt. Erhitzt man die Ammoniumbromide mit conc. Ammoniak 10 Stunden lang auf 200°, so erhält man flüssige Basen, deren empirische Formel sich von der der Ammoniumbromide durch Austausch des Broms gegen die Aminogruppe ableitet. So entsteht aus Xylylen-diisobutyl-ammoniumbromid,

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N\underset{Br}{<}\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}$, eine Base von der Formel $C_{16}H_{28}N_2$:

$$C_{16}H_{26}NBr + NH_3 = C_{16}H_{28}N_2 + HBr.$$

Die nächstliegende Vermuthung, dass hierbei eine Verbindung entstanden ist, die sich vom Xylylenbromid durch Austausch des einen Bromatoms gegen Diisobutylamin und des zweiten durch die Aminogruppe ableitet:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N<\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\\CH_2-NH_2\end{matrix},$$

hat sich nicht bestätigt, vielmehr entstehen secundäre Basen, und zwar sind beide Stickstoffatome secundärer Natur. Dieser Nachweis konnte durch die Darstellung von Nitrosoverbindungen, sowie durch das Verhalten der Basen gegen Benzolsulfochlorid[1]) und gegen *o*-Xylylenbromid, das sich überhaupt als ein vortreffliches Reagens zur Charakterisirung von Aminen erwiesen hat (vergl. die folgende Abhandlung), geführt werden. Demnach muss angenommen werden, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Xylylen-ammoniumbromide eine Wanderung einer Alkylgruppe von einem Stickstoffatom zum andern stattfindet:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N\underset{Br}{<}\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix} + NH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH-C_4H_9\\CH_2-NH-C_4H_9\end{matrix} + HBr.$$

Mit Benzolsulfochlorid liefern diese Verbindungen in Alkalien und Säuren unlösliche Dibenzolsulfamine, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N-C_4H_9\\CH_2-N-C_4H_9\end{matrix}\begin{matrix}SO_2.C_6H_5\\\\SO_2.C_6H_5\end{matrix},$$

mit Xylylenbromid reagiren sie unter Bildung von Ammoniumbromiden, und zwar entstehen, dem Gehalt an zwei secundären Stickstoffatomen entsprechend, Di-ammoniumbromide:

---

[1]) Hinsberg, diese Berichte **23**, 2963.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH-C_4H_9\\CH_2-NH-C_4H_9\end{matrix} + 2\,C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-\overset{C_4H_9}{\overset{|}{\underset{Br}{\underset{|}{N}}}}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4\\CH_2-\underset{C_4H_9}{\underset{|}{\overset{Br}{\overset{|}{N}}}}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4\end{matrix} + 2\,HBr.$$

Ein besonderes Interesse beansprucht die Einwirkung von Ammoniak auf das früher beschriebene Xylylen-piperidoniumbromid: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{\underset{|}{N}}<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$. Auch hier entsteht eine Base mit zwei secundären Stickstoffatomen, für die sich, entsprechend der oben als Beispiel angeführten Verbindung aus Xylylendiisobutylammoniumbromid und Ammoniak, die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.CH_2.CH_2\\CH_2.NH.CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2$ ergiebt. Es liegt also hier ein elf-gliedriges Ringsystem vor.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Xylylenbromid erhielt ich früher[1]) Dixylylenammoniumbromid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{\underset{|}{N}}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$, welches beim Erhitzen mit Ammoniak eine secundäre Base von der procentischen Zusammensetzung, aber dem doppelten Molekulargewicht des Dihydroisoindols lieferte. Für diese Verbindung ergab sich die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH-CH_2\\CH_2-NH-CH_2\end{matrix}>C_6H_4$, welche ein zehn-gliedriges Ringsystem enthält. Ich habe schon damals darauf hingewiesen, dass die Existenz eines zehn-gliedrigen Ringes mit der Spannungstheorie durchaus nicht im Widerspruch steht. Ein Jahr später erhielten Phookan und Krafft[2]) durch Destillation des salzsauren Dekamethylendiamins das Dekamethylenimin, welches ein elf-gliedriges Ringsystem darstellt. In dem Reactionsproduct aus Xylylenpiperidoniumbromid und Ammoniak liegt ein neues Beispiel dafür vor, dass »die Fähigkeit zur Ringschliessung eine periodische Function der Kettenlänge ist«[3]), und zwar zeugt die hohe Temperatur, bei der die bisher bekannten Verbindungen mit zehn- und elf-gliedrigen Ringen entstehen, von der Beständigkeit derartiger Atomgruppirungen.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Xylylen-ammoniumbromide liefert aber nicht in allen Fällen secundäre Basen. So findet bei

---

[1]) Diese Berichte **24**, 2402. [2]) Diese Berichte **25**, 2252.
[3]) Michael, Journ. f. pr. Chem. **49**, 28.

zehnstündigem Erhitzen von Xylylen-diäthyl-ammoniumbromid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ (Br), mit Ammoniak auf 200° eine Abspaltung des Broms und einer Aethylgruppe statt unter Bildung von *N*-Aethyl-dihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_2H_5$. Dass der Verbindung diese Constitution zukommt, ergiebt sich aus ihrer Identität mit einer aus *o*-Xylylenbromid und Aethylamin erhaltenen Base:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + H_2N.C_2H_5 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_2H_5 + 2HBr.$$

---

## Experimenteller Theil.

### Pentamethylen-Xylylendiamin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH-CH_2-CH_2\\CH_2-NH-CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das Xylylenpiperidoniumbromid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$ (Br), mit conc. Ammoniak im geschlossenen Rohr 10 Stunden auf 200° erhitzt. Bei kürzerer Dauer des Erhitzens ist die Umsetzung keine vollständige. Nach dem Erkalten des Rohres findet sich die Base als ein gelbes, auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmendes Oel. Dasselbe siedet unter 20 mm Druck zwischen 180—182° und stellt dann eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch dar.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{20}N_2$. | Ber. C 76.4, | H 9.8, | N 13.7. |
| | Gef. » 76.6, | » 10.2, | » 13.9. |

Die Base löst sich unter Erwärmung in Mineralsäuren zu leicht löslichen Salzen. Mischt man sie mit 30-procentiger Schwefelsäure, so erhält man ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz. Eine Benzoyl- und eine Acetyl-Verbindung wurden auf dem üblichen Wege erhalten, konnten aber nicht zur Krystallisation gebracht werden und wurden daher auch nicht analysirt. Hingegen liefert die Base eine krystalllisirte Nitrosoverbindung. Zur Darstellung derselben wurde 1 Th. Base unter Kühlung mit 3 Theilen 30-procentiger Schwefelsäure gemischt, das ausgeschiedene schwefelsaure Salz in wenig Wasser gelöst und in einer Kältemischung 2 Theile Natriumnitrit allmählich zugegeben. Nach längerem Stehen hatte sich die Nitrosoverbindung als gelbes Oel an der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschieden. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Verdunstung überlassen. Die Nitrosoverbindung scheidet

sich hierbei in hellen Nadeln ab, welche bei 104° unter Aufschäumen schmelzen.

$C_{13}H_{18}N_4O_2$. Ber. N 21.3, Gef. N 21.4.

Es sind mithin zwei Nitrosogruppen in das Molekül der Verbindung eingetreten.

Ebenso wird der Gehalt der Verbindung an zwei secundären Stickstoffatomen durch ihr Verhalten gegen Benzolsulfochlorid bewiesen.

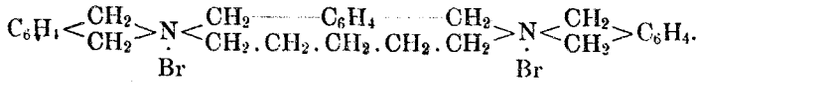
Nach den Untersuchungen von Hinsberg reagiren tertiäre Amine überhaupt nicht mit Benzolsulfochlorid; secundäre Amine bilden in Säuren und Alkalien unlösliche, primäre Amine, hingegen in Alkalien lösliche und daraus durch Säuren fällbare Sulfamide. Wird das Pentamethylen-Xylylendiamin, in verdünnter Kalilauge suspendirt, mit Benzolsulfochlorid geschüttelt, so erfolgt unter Erwärmung Bildung einer in Kalilauge völlig unlöslichen Verbindung, welche sich zuerst als Oel abscheidet, aber nach 1—2 Tagen krystallinisch erstarrt. Dieselbe ist auch unlöslich in Aether, lässt sich aber aus Alkohol gut umkrystallisiren und bildet dann farblose Prismen, die bei 132° schmelzen. Die Verbindung stellt das Di-Benzolsulfamid des Pentamethylen-Xylylendiamins dar:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N(SO_2.C_6H_5)-CH_2-CH_2\\ CH_2-N(SO_2.C_6H_5)-CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

$C_{25}H_{28}N_2S_2O_4$. Ber. N 5.7, S 13.2.
Gef. » 5.5, » 13.1.

Um das Pentamethylen-Xylylendiamin auch durch sein Verhalten gegen *o*-Xylylenbromid zu charakterisiren, wurde 1 Gew.-Th. Base (1 Mol.) und 2.6 Gew.-Th. Xylylenbromid (2 Mol.) in Alkohol gelöst, wobei sich geringe Erwärmung bemerkbar machte. Fügt man zu dieser wieder erkalteten Lösung eine alkoholische Lösung von 1.1 Gew.-Th. Kalihydrat (2 Mol.), so fällt sofort ein reichlicher Niederschlag von Bromkalium aus. Zur Vollendung der Reaction wurde das Gemisch 2 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Sodann wurde von dem ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und das Filtrat eingedunstet. Der syrupöse Rückstand wurde in Chloroform gelöst und das entstandene Ammoniumbromid durch Aether gefällt. Dasselbe stellt eine sehr hygroskopische Krystallmasse dar, die an der Luft in kurzer Zeit zerfliesst. Der Schmelzpunkt der sorgfältig getrockneten Krystalle liegt bei 65°. Die Verbindung stellt ein echtes Ammoniumbromid dar. Durch Kalilauge wird es nicht zersetzt, durch feuchtes Silberoxyd wird eine syrupöse, in Wasser sehr leicht lösliche

Ammoniumbase von stark alkalischer Reaction abgeschieden. Wie die Analyse ergiebt, sind zwei Mol. Xylylenbromid mit einem Mol. Pentamethylen-Xylylendiamin zu einem Di-Ammoniumbromid zusammengetreten. Der Verbindung kommt somit die Formel zu:



$C_{29}H_{34}N_2Br_2$. Ber. C 61.0, H 6.0, N 5.1.
Gef. » 60.8, » 6.3, » 5.0.

Das Chlorid, das durch Schütteln des Diammoniumbromids mit Chlorsilber erhalten wird, giebt ein in Wasser sehr schwer lösliches Platin- und Gold-Salz. Das Platinsalz fällt in mikroskopisch kleinen Nadeln aus.

$C_{29}H_{34}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 23.8. Gef. Pt 23.6.

Das Goldsalz lässt sich aus viel Wasser unter geringer Zersetzung umkrystallisiren und bildet dann ebenfalls feine Nadeln.

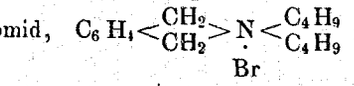
$C_{29}H_{34}N_2Cl_2 + 2\,AuCl_3$. Ber. Au 36.2 Gef. Au 36.1.

Als Ammoniumverbindung bildet die Substanz ein Perbromid. Dasselbe fällt auf Zusatz von Bromwasser zur wässrigen Lösung des Ammoniumbromids als Oel aus, das sich leicht in Alkohol löst und aus diesem durch Wasser als krystallinisches gelbes Pulver gefällt wird.

$C_{29}H_{34}N_2Br_6$. Ber. C 39.1, H 3.8.
Gef. » 39.3, » 4.1.

### Diisobutyl-Xylylendiamin, $C_6H_4(CH_2 . NH . C_4H_9)_2$.

Die Darstellung des Diisobutyl-Xylylendiamins und seiner Derivate geschah in derselben Weise wie die des Pentamethylen-Xylylendiamins und seiner Abkömmlinge.

Bei zehnstündigem Erhitzen von Xylylendiisobutylammoniumbromid,  mit Ammoniak erhält man die Base als ein unter 20 mm Druck zwischen 188—190° siedendes, nahezu farbloses Oel.

$C_{16}H_{28}N_2$. Ber. C 77.4, H 11.3, N 11.3.
Gef. » 77.6, » 11.5, » 11.4.

Die Base giebt eine ölige Nitrosoverbindung. Das Platindoppelsalz wurde als ein in Wasser leicht lösliches Oel erhalten, das Golddoppelsalz ist in Wasser schwerer löslich, bleibt aber ebenfalls ölig. Auch das Quecksilber- und das Pikrinsäure-Salz konnten nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Mit Benzolsulfochlorid liefert die Substanz eine in glasglänzenden Prismen krystallisirende

Verbindung vom Schmp. 157°. Dieselbe stellt das Dibenzolsulfamid der Base dar:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 . N(SO_2 . C_6H_5) . C_4H_9\\ CH_2 . N(SO_2 . C_6H_5) . C_4H_9\end{matrix}.$$

$C_{28}H_{36}N_2S_2O_4$. Ber. N 5.3, S 12.1.
Gef. » 5.2, » 12.0.

Mit Orthoxylylenbromid liefert das Diisobutyl-Xylylendiamin ein Diammoniumbromid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}C_4H_9\\ CH_2 . C_6H_4 . CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}C_4H_9\\ CH_2\end{matrix}>C_6H_4 .$$

Dasselbe bildet, aus der Lösung in Chloroform durch Aether gefällt, sehr hygroskopische Blättchen, die bei 57° schmelzen.

$C_{32}H_{42}N_2Br_2$. Ber. C 62.5, H 6.8, N 4.5.
Gef. » 62.2, » 7.1, » 4.4.

*N*-Aethyldihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>N . C_2H_5$.

Anders, als auf Xylylenpiperidoniumbromid und auf Xylylendiisobutylammoniumbromid, wirkt Ammoniak auf Xylylendiäthylammoniumbromid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}$, in der Wärme ein. Auch hier findet sich nach dem Erkalten des Rohrs eine als Oel auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmende Base. Dieselbe ist aber tertiärer Natur und besitzt die Zusammensetzung des *N*-Aethyldihydroisoindols.

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.6, H 8.8, N 9.5.
Gef. » 81.3, » 8.9, » 9.8.

Die Base lässt sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren und geht hierbei bei 219—220° über. In Salzsäure löst sie sich unter Erwärmung. Beim Abdampfen dieser Lösung hinterbleibt das salzsaure Salz als schneeweisse, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse. Auch in Alkohol ist dasselbe leicht löslich und wird daraus durch Aether in schönen Nadeln gefällt. Aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes fällt Platinchlorid ein aus gefiederten Nadeln bestehendes Platindoppelsalz, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Dasselbe schmilzt bei 192°.

$(C_{10}H_{13}N . HCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 27.68. Gef. Pt 27.63.

Die Base vereinigt sich in heftiger Reaction mit Jodmethyl. Auch in methylalkoholischer Lösung erfolgt die Vereinigung unter lebhafter Erwärmung. Beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt das Jodmethylat in compacten Krystallen vom Schmp. 165°.

$C_{10}H_{13}N . CH_3J$. Ber. C 45.7, H 5.5.
Gef. » 45.9, » 5.7.

In Wasser wie in Alkohol ist das Jodmethylat sehr leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als Krystallpulver gefällt.

Um den Nachweis zu führen, dass die Base *N*-Aethyldihydroisoindol darstellt, bereitete ich diese Verbindung aus Orthoxylylenbromid und Aethylamin. Orthoxylylenbromid reagirt mit primären aliphatischen Aminen ganz allgemein unter Bildung von am Stickstoff alkylirten Derivaten des Dihydroisoindols:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + H_2N.C_2H_5 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_2H_5 + 2\,HBr.$$

Zu diesem Zweck wurden 10 g Xylylenbromid in Alkohol gelöst und 20 g 33-procentiger Aethylaminlösung hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fand mässige Erwärmung statt. Nach einigen Stunden wurde die noch klare Lösung salzsauer gemacht und eingedampft. Es hinterblieb eine weisse Krystallmasse. Diese wurde in Wasser gelöst und die Base durch Kali abgeschieden. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kalium zeigte sie denselben Siedepunkt und gab dasselbe Platinsalz und dasselbe Jodmethylat, wie die aus Xylylendiäthylammoniumbromid gewonnene Verbindung. Im Gegensatz zu dem von Gabriel und Neumann[1]) durch Reduction des Chlorphtalazins erhaltenen Dihydroisoindol ist das *N*-Aethyldihydroisoindol in Wasser fast unlöslich.

---

## 277. M. Scholtz: Anwendung des *o*-Xylylenbromids zur Charakterisirung von Basen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Nachdem an einer grossen Zahl von Beispielen[2]) gezeigt worden ist, dass die Wirkungsweise des *o*-Xylylenbromids gegenüber Basen nicht nur davon abhängt, ob dieselben ein primäres, secundäres oder tertiäres Stickstoffatom besitzen, sondern dass auch die Constitution des mit dem Stickstoff verbundenen Radicals auf den Verlauf der Reaction von entscheidendem Einfluss ist, sollen hier die dabei beobachteten Gesetzmässigkeiten kurz zusammengefasst werden, da die Reactionsproducte in den meisten Fällen gut krystallisirende Verbindungen darstellen, die zur Charakterisirung der Basen sehr geeignet sind.

---

[1]) Diese Berichte **26**, 526.

[2]) Diese Berichte **31**, 444, 627 u. 1154.

Die Amine lassen sich in Bezug auf ihr Verhalten gegen *o*-Xylylenbromid in acht Gruppen eintheilen:

1. Primäre aliphatische Amine reagiren unter Bildung von am Stickstoff alkylirten Derivaten des Xylylenimins (Dihydroisoindols). Die entstehenden Verbindungen sind destillirbare Flüssigkeiten von basischem Charakter.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + H_2NR = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NR + 2HBr.$$

2. Secundäre aliphatische Amine führen zur Bildung von Ammoniumbromiden, indem molekulare Mengen der beiden Reagentien auf einander wirken:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + HN<\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N<\begin{matrix}R\\R'\\Br\end{matrix} + HBr.$$

Diese Ammoniumverbindungen sind meistens gut krystallisirende Körper, welche aus der Lösung in Chloroform durch Aether sofort krystallinisch gefällt werden. In einzelnen Fällen entstehen allerdings syrupartige Ammoniumbromide, die aber dann nach Ueberführung in das entsprechende Chlorid als Platin- oder Gold-Doppelsalze in gut charakterisirten Verbindungen erhalten werden können.

3. Tertiäre aliphatische Amine bilden Diammoniumbromide unter directer Vereinigung von 2 Mol. des Amins mit 1 Mol. Xylylenbromid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2N<\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N<\begin{matrix}Br\\R\\R'\\R''\end{matrix}\\CH_2.N<\begin{matrix}R\\R'\\R''\\Br\end{matrix}\end{matrix}$$

4. Primäre aromatische Amine, deren Aminogruppe keinen orthoständigen Substituenten besitzt, bilden, wie die primären aliphatischen Amine, Derivate des Xylylenimins, doch besitzen diese Verbindungen keine basischen Eigenschaften [1]).

---

[1]) Wie ich früher (diese Ber. **31**, 627) gezeigt habe, stellt der von Leser bei der Einwirkung von Anilin auf *o*-Xylylenbromid erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 171° nicht Diphenyl-*o*-Xylylendiamin, sondern *N*-Phenyldihydroisoindol dar. Indessen entsteht neben Phenyldihydroisoindol bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Anilin thatsächlich auch in geringer Menge Diphenyl-*o*-Xylylendiamin. Dasselbe ist im Gegensatz zum Phenyldihydroisoindol in conc. Salzsäure unlöslich und kann dadurch von diesem getrennt werden. Es zeigt den Schmelzpunkt 114°. Aus Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, erhält man es in farblosen Blättchen. Sehr leicht

5. Primäre aromatische Amine mit einem zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten bilden Derivate des Xylylendiamins:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2H_2NR = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2NH.R\\CH_2NH.R\end{matrix} + 2HBr\ ^1).$$

6. Primäre aromatische Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten reagiren im Gegensatz zu allen bisher angeführten Aminen in der Kälte überhaupt nicht mit *o*-Xylylenbromid. Bei längerem Erwärmen tritt Zerstörung des Xylenbromids unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Amin ein.

7. Secundäre aromatische Amine (ebenso wie gemischt aromatisch-aliphatische, z. B. Monomethylanilin) bilden Derivate des Xylylendiamins:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2HN<\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N<\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\\CH_2.N<\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\end{matrix} + 2HBr.$$

8. Tertiäre aromatische Amine (auch gemischt aromatisch-aliphatische, wie Dimethylanilin[2]) reagiren überhaupt nicht mit *o*-Xylylenbromid. Das Ausbleiben der Reaction in diesem Falle ist zweifellos dadurch zu erklären, dass hier nur, wie bei tertiären aliphatischen Aminen, Diammoniumbromide entstehen könnten, dass aber erfahrungsgemäss die aromatischen Amine zur Bildung von Ammoniumverbindungen wenig geeignet sind. Demgemäss schliesst sich auch das Pyridin, das ja mit Leichtigkeit Ammoniumverbindungen bildet, in seinem Verhalten gegen *o*-Xylylenbromid nicht den aromatischen, sondern den aliphatischen tertiären Aminen an, d. h. es führt nach der unter 3. angegebenen Gleichung zu einem Xylylen-diammoniumbromid.

---

löst es sich auch in Eisessig, aus dem es durch Wasser, und in Benzol, aus dem es durch Ligroïn krystallinisch gefällt wird.

$C_{20}H_{20}N_2$. Ber. C 83.3, H 6.9, N 9.7.
Gef. » 83.4, » 7.2, » 9.6.

Die oben geschilderte Gesetzmässigkeit in der Wirkungsweise des *o*-Xylylenbromids wird durch die Entstehung des Diphenylxylylendiamins nicht beeinflusst, da dasselbe nur bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Anilin und neben dem Hauptproduct der Reaction, dem *N*-Phenyldihydroisoindol, nur in sehr geringer Menge entsteht.

[1]) Ein ganz ähnlicher Einfluss der Constitution auf die Ringbildung, wie er bei der Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf aromatische Amine zu Tage tritt, ist vor einigen Jahren von Busch bei der Untersuchung der Einwirkung von *o*-Amidobenzylamin auf aromatische Aldehyde beobachtet worden. (Journ. f. prakt. Chem. [2] **53**, 414.)

[2]) Partheil und Schumacher, diese Berichte 31, 593.

## 278. P. Jannasch und W. Hinterskirch: Wanderung von Seitenketten-Chlor in den Kern bei der Zersetzung von aromatischen Jodidchloriden.

### I. Derivate des Anisidins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Als Ausgangsproduct zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen bereiteten wir uns zuerst *o*-Jodanisol und zwar aus *o*-Anisidin, $C_6H_4(OCH_3).NH_2$, vermittels der Sandmeyer'schen Reaction. Hierzu wurde eine Lösung von je 30 g *o*-Anisidin in einer Mischung von 150 g concentrirter Salzsäure und 450 g Wasser unter Kühlung mit Eiswasser so lange allmählich mit einer 20-procentigen Natriumnitritlösung versetzt als sich Jodkaliumstärkepapier noch blau färbte und diese Färbung auch nach einigen Minuten nicht verschwand. Die so erhaltene Diazolösung versetzten wir dann in einem recht geräumigen Kolben nach und nach mit einer Lösung von 75 g Jodkalium in 150 g Wasser, überliessen die Mischung mehrere Stunden abgekühlt sich selbst und erwärmten schliesslich auf dem Wasserbade so lange gelinde, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hatte. Nun machte man die Flüssigkeit mit Natronlauge stark alkalisch und destillirte das gebildete *o*-Jodanisol im Dampfstrome über. Dasselbe wurde schliesslich im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Die Ausbeute ist nach obiger Ausführungsart nahezu die theoretische. Der Siedepunkt unseres Präparates lag constant bei 237—238°.

Dinitroanisol aus Jodanisol. Aus einem Tropftrichter liessen wir in langsamem Tempo 5 ccm Jodanisol zu überschüssiger rauchender Salpetersäure, welche sich in einem nicht zu kleinen Erlenmeyer befand, hinzufliessen. Bei jedem Tropfen erfolgte eine äusserst stürmische Reaction unter Ausscheidung von Jod. Das Reactionsgemisch gossen wir nun in viel Wasser und filtrirten die unmittelbar sich ausscheidenden langen Nadeln ab. Nach Entfernung des ihnen beigemengten Jods mit einer kleinen Menge reiner Natronlauge u. s. f., krystallisirten wir aus Alkohol um und erhielten so farblose, seidenglänzende Nadeln vom constanten Schmp. 89°.

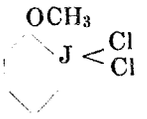
0.2296 g Sbst.: 28.5 ccm N (13°, 740 mm).

Ber. N 14.14. Gef. N 14.27.

Das Jodidchlorid des Jodanisols. 10 g *o*-Jodanisol lösten wir in seinem fünffachen Volumen Chloroform auf und leiteten in diese Lösung unter Kühlung mit Eiswasser so lange trocknes Chlor ein, bis letzteres nicht mehr absorbirt wurde. Hierauf filtrirten wir

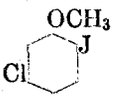
die abgeschiedenen citronengelben Kryställchen ab, wuschen mit Chloroform nach, pressten sie zwischen Fliesspapier tüchtig ab und liessen sie an der Luft trocknen.

Dem Jodidchlorid kommt theoretisch die Formel



zu. Um das Jodidchlorid vor Feuchtigkeit zu schützen, brachten wir dasselbe in ein kleines Becherglas und stellten dieses in einen Exsiccator über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen öffneten wir denselben und fanden ihn von einer reichlichen Menge Salzsäuregas erfüllt. Wir liessen jetzt die Verbindung nur mit einem Uhrglase bedeckt ruhig mehrere Tage an der gewöhnlichen Luft stehen. Während dieser Zeit ging die freiwillige Zersetzung langsam weiter, bis sich die ganze gelbe Krystallmasse in eine dunkelrothe Flüssigkeit verwandelt hatte. Dieselbe kann unter den gewöhnlichen Verhältnissen wochenlang stehen, ohne irgend welche Krystallisationsneigung zu zeigen. Durch starkes Abkühlen bei andauerndem Reiben mit einem Glasstabe erstarrt aber Alles zu einer compacten Krystallmasse. Diese Krystalle wurden auf einem Platinconus zur Entfernung von etwas grünlich gefärbter Flüssigkeit abgesaugt und aus heissem wässrigen Alkohol umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel farblose, grosse, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 48° resultirten.

Die Analyse ergab, dass dieselben die Formel:

$C_6H_3(Cl)(J).OCH_3 =$ 

besitzen. Die Bestimmung resp. Trennung von Chlor und Jod wurde nach dem von dem Einen von uns und E. Kölitz[1]) herrührenden Verfahren ausgeführt.

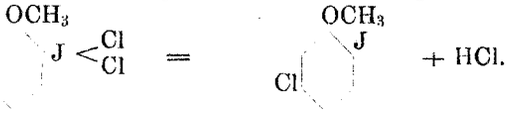
I. 0.2415 g Sbst.: 0.1145 g J und 0.0316 g Cl.
II. 0.2201 g Sbst.: 0.1043 g J und 0.0287 g Cl.
III. 0.2556 g Sbst.: 0.2915 g $CO_2$ und 0.0549 g $H_2O$.

Ber.: J 47.26, Cl 13.22, C 31.28, H 2.23.
Gef.: » 47.41, 47.38, » 13.08, 13.06, » 31.11, » 2.29.

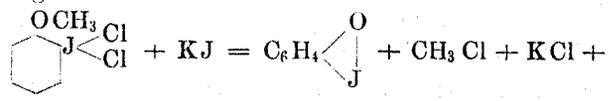
Dem Entweichen von Salzsäure und obigen Bestimmungen nach zu schliessen, haben sich die Krystalle von Chlorjodanisol aus dem

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. Bd. XV (1897), S. 66 und 68.

Jodidchlorid durch Salzsäure-Abspaltung und gleichzeitige Substitution mittels Chlor gebildet, entsprechend der Gleichung:



Bevor wir aber zu dem Chlorjodanisol gelangten, versuchten wir den Chlorgehalt des Jodidchlorids durch Titration zu bestimmen. Zu diesem Zweck versetzten wir eine wässrige, überschüssiges Jodkalium enthaltende Lösung in einem kleinen Erlenmeyer mit einer abgewogenen Menge des Jodidchlorids, verschlossen sofort das mit einem eingeriebenen Stöpsel versehene Kölbchen und liessen einige Stunden unter Umschütteln stehen. Das Chlor des Jodidchlorids sollte nun eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzen, titrirbar mittels $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung. Wider Erwarten erhielten wir in zahlreichen Versuchen nur die Hälfte der theoretisch berechneten Menge Jod bezw. Chlor. Anfangs vermutheten wir, dass bei der Zersetzung des Jodidchlorids das eine der an Jod nur locker gebundenen Chloratome mit der benachbarten Methylgruppe wegginge, gemäss der Gleichung:



diese Annahme wurde jedoch durch obige Analysen, welche zur Auffindung eines Chlor-Substitutionsproductes führten, hinfällig. Die von uns durch sorgfältigste Beobachtung festgestellte Thatsache findet auch in dem folgenden Versuch ihre Bestätigung. Wir schütteten nämlich zu einer Jodkaliumlösung, welche sich in einem Becherglase befand, direct das gelbe Jodidchlorid und bemerkten augenblickliche Salzsäureentwickelung. Darauf liessen wir einige Tage stehen und trennten dann das entstandene und am Boden liegende Oel von der wässrigen Lösung. Nach dem Erstarren desselben durch einen hineingeworfenen Krystall der vorher beschriebenen Chlor-Jodverbindung, erhielten wir wiederum neben einer öligen Flüssigkeit die bei 48° schmelzenden schönen Krystalle von Chlorjodanisol. Es wird also bei der Einwirkung von Kaliumjodid auf das Anisoljodidchlorid nicht einzig und allein Jodanisol unter directer Eliminirung der beiden Chloratome regenerirt, sondern es erfolgt gleichzeitig eine Wanderung eines Theiles Chlor aus seiner losen Seitengruppirung in die beständige Kernstellung. Man kann diesen äusserst bemerkenswerthen, chemischen Vorgang leicht übersehen durch die merkwürdige Trägheit der anfänglich flüssig ausgeschiedenen Verbindung, in den festen Zustand überzugehen, welches gleiche Verhalten auch die ganz reine Verbindung selbst (nach dem Schmelzen) aufweist.

Das krystallisirte Chlorjodanisol benutzten wir nun weiterhin zur Ueberführung in sein Jodidchlorid, indem wir es in Chloroform auflösten und in die eisgekühlte Lösung trocknes Chlor einleiteten (cf. II.). Hierbei schied sich ein intensiv gelbes, krystallisirtes Product aus. Wir filtrirten dieses ab, wuschen mit kaltem Chloroform und liessen es an der Luft trocken werden. Die so erzielten Kryställchen unterschieden sich von dem früheren Jodidchlorid durch ihre viel grössere Beständigkeit. Ein Theil der Verbindung wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und lieferte hierbei isolirte, ausgezeichnet ausgebildete, citronengelbe, tafelförmige, klare Krystalle. Sorgfältig getrocknet und vor Feuchtigkeit geschützt, hält sich das schöne Präparat Wochen hindurch völlig unverändert. Bei langsamem Feuchtwerden einer Schwefelkohlenstofflösung der Verbindung nahmen wir nach geraumer Zeit einen thiophenartigen Geruch wahr, und es trat Entfärbung und Verflüssigung der ausgeschiedenen Krystalle ein. Allein nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels erstarrte alles zu einer farblosen Krystallmasse, welche, aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisirt, grosse, ebenfalls bei 47—48° schmelzende Tafelkrystalle lieferte. Es scheint demnach von hier ab kein weiterer Chloreintritt in den Kern stattzufinden. Eine interessante Erscheinung zeigt sich, wenn man das sorgfältig getrocknete Chloranisoljodidchlorid mit einer Krystallisirschale bedeckt auf Fliesspapier liegen lässt. Nach ungefähr acht Tagen bemerkt man die Bildung weisser glänzender Pünktchen, welche mehr und mehr zunehmen, sodass nach Verlauf mehrerer Wochen das ganze Präparat in eine weisse schöne Krystallmasse umgewandelt ist. Alle diese Beobachtungen bedürfen noch der weiteren Aufklärung. Die Auffindung relativ beständiger Jodidchloride ist für die Feststellung ihrer wirklichen Zusammensetzung und Natur vor allem wichtig, da es bisher nicht glückte, solche mit Chlor in Chloroformlösung erhaltenen Producte durch Umkrystallisiren für die Zwecke der Analyse zu reinigen, was nun möglich ist.

### Darstellung von Jodosoanisol.

Lässt man auf Anisoljodidchlorid Natron einwirken, so werden die zwei Aussen-Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt und man erhält eine Jodosoverbindung. Um das Jodosoanisol darzustellen, verrieben wir das Jodidchlorid in einer kleinen Reibschale innig mit verdünnter Natronlauge (auf 1 g Jodidchlorid eine Lösung von 0.5 g chemisch reinem Natron in 4 g Wasser) und liessen 12 Stunden stehen. Das eine weisse körnige Masse bildende Jodosoanisol wurde dann abfiltrirt, mit Wasser abgewaschen und auf einem Thonteller abgepresst. Um das gleichzeitig bei der Reaction entstehende Jodoniumjodid zu gewinnen, versetzten wir das alkalische Filtrat so lange mit

schwefliger Säure, bis es intensiv darnach roch. Beim Kochen schied sich Jodoniumjodid in Form eines dicken gelblichen Oeles aus, welches sich nur äusserst schwer löste; allein aus der erkaltenden Lösung krystallisirte das Jodoniumchlorid in farblosen Nädelchen. Wie die Jodosoverbindungen überhaupt, so schied auch das Jodosoanisol aus Jodwasserstoff Jod ab und wurde zu Jodanisol reducirt. Um diesen Vorgang festzustellen, lösten wir etwas Jodkalium in Wasser auf, säuerten mit verdünnter Schwefelsäure an und fügten eine entsprechende Menge Jodosoanisol hinzu. Das sich ausscheidende Oel besass den Siedepunkt des *o*-Jodanisols.

Darstellung von Jodoanisol, dessen Bildung die folgende Gleichung zu Grunde liegt:

$$2\,C_6H_4(OCH_3).JO = C_6H_4(OCH_3).JO_2 + C_6H_4(OCH_3).J.$$

Hierzu wurde Jodosoanisol in einem Kolben mit soviel Wasser versetzt, dass ein dünner Brei entstand. In diesen leiteten wir nun so lange Wasserdampf ein, bis kein Jodanisol mehr überdestillirte und alles Jodosoanisol in Lösung gegangen war. Hierauf dampften wir die Lösung auf dem Wasserbade so lange ein, bis eine Probe beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation feiner weisser Nadeln von Jodoanisol hinterliess. Analysen und nähere Angaben über die hier in Kürze erwähnten Körper lassen wir später folgen.

---

## 279. P. Jannasch u. M. Naphtali: Wanderung von Seitenketten-Chlor in den Kern bei der Zersetzung von aromatischen Jodidchloriden.

### II. Derivate des Phenetidins.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Aus *o*-Jodphenetol erhält man in der von Willgerodt für Jodbenzol angegebenen Weise das Jodidchlorid. Auch dieser Körper zeigte dieselben auffallenden Eigenschaften wie das entsprechende Derivat aus *o*-Jodanisol (cf. vorausgehende Abhandlung). Zunächst ergab das getrocknete Product bei der Titration stets nur die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Procente Cl: 11.02, 11.7 und 10.4 pCt. anstatt 22.32 pCt. für $C_6H_4\begin{matrix}O.C_2H_5\\ JCl_2\end{matrix}$. — Beim Aufbewahren bemerkten wir, dass die Verbindung sich nach kurzer Zeit zersetzt, was sowohl vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft, wie von der Wärme der Umgebung mit abhängt. Aus dem Aufbewahrungsglase entwichen zeitweise, den lose aufsitzenden Stopfen selbstlüftend, salzsaure Dämpfe. Nach Beendigung der Zersetzung hinterblieb eine trübe

rothbraune Flüssigkeit, welche auch in Kältemischungen nicht erstarrte, wie solches bei dem entsprechenden Anisolpräparat der Fall ist (cf. vorausgehende Abhandlung). Diese Flüssigkeit wurde getrocknet und durch Schütteln mit dünner Natronlauge entfärbt. Bei der Destillation ging sie (nur unter schwacher Zersetzung der ersten Tropfen) grösstentheils zwischen 273—278° als schwach gelbliches Oel über, demnach 40° höher siedend, als das Jodphenetol. Dasjenige Oel nun, welches bei der Titration zurückgeblieben war (s. oben), erwies sich mit diesem Körper als gleichartig. Es wurde auch eine grössere Menge desselben aus 10 g gelbem Jodidchlorid durch Schütteln mit schwefliger Säure erhalten und zeigte dieselben Siedetemperaturverhältnisse. Der Gesammtgehalt des gelben Jodidchlorids an Halogen wurde durch eine Analyse bestimmt und zwar durch Wägung des aus demselben nach Carius u. s. f. isolirten metallischen Silbers, wobei 63.20 pCt. statt 62.07 pCt. erhalten wurden. Wegen der raschen Zersetzlichkeit der Verbindung und des Umstandes, dass der Körper nicht oder nur sehr schwer umkrystallisirbar ist, erscheint die Differenz von 1 pCt. leicht erklärlich. Dass Chlor und Jod im Verhältniss von 2 : 1 Atom vorhanden sein müssen, zeigte die folgende, mit dem ursprünglichen Rohproduct nach der Methode Jannasch-Kölitz ausgeführte Analyse (vergl. vorherg. Abh.), welche 26.26 pCt. Cl (Theorie = 22.26) und 33.37 pCt. J (Theorie = 39.81 pCt.) lieferte.

Um die Natur der durch Zersetzung des Jodidchlorids entstandenen Flüssigkeit kennen zu lernen, kamen wir auf den Gedanken[1]), dieselbe noch einmal in der Art der Jodidchloridbildung zu chloriren. Der Versuch gelang vollkommen. Wir erhielten wieder einen schönen citronengelben Körper von krystallisirter Beschaffenheit. Es spricht alles dafür und kann nun in Folge der viel grösseren Beständigkeit des Körpers sicher durch Analyse bewiesen werden, dass die in Rede stehende Verbindung gleichfalls zwei Chloratome an ein dreiwerthig auftretendes Jod-Atom als Seitenkettencomplex gebunden enthält. —

Auch dieser Körper, der erst nach längerem, wenigstens dreiviertelstündigem Einleiten von Chlor entsteht, gab bei der Titration viel zu niedrige Zahlen, nämlich 15.79 pCt., 15.32 pCt. und 14.96 pCt. Cl statt der berechneten 20.17 pCt.

Dieses neue Jodidchlorid zersetzt sich beim Erhitzen auf 103°, das erste Phenetol-Jodidchlorid, $C_6H_4(OC_2H_5).JCl_2$, schon bei 68°. Es ist, wenn absolut trocken und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt (klare, chromgelb gefärbte Prismen), über 4 Wochen, vielleicht noch länger, haltbar. Bei geringer Feuchtigkeit zersetzt es sich jedoch auch nach kurzer Zeit unter Salzsäureentwickelung. Es

[1]) Ein relativ beständiges Jodidchlorid ist hier zum ersten Mal dargestellt worden (cf. I.).

hinterbleibt zunächst eine Flüssigkeit, die aber in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Nähere Mittheilungen über diese neuen Verbindungen, desgl. über das von uns dargestellte Jodosoderivat, ferner das Jodoniumjodid sowie das Jodophenetol werden wir später machen.

Zum Schluss müssen wir noch erwähnen, dass ganz kürzlich[1]) F. Keppler in Stuttgart bei seinem Studium des Phenyljodidchlorids eine ganz gleiche Art der Chlorirung beobachtet hat.

---

## 280. P. Jannasch und A. Bartels: Ueber Hexaäthylbenzol.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Nachdem von uns vor einiger Zeit eine neue Methode zur Herstellung grösserer Mengen Hexaäthylbenzol aufgefunden und ausgearbeitet worden[2]), haben wir uns in letzter Zeit mit diesem, eine genauere Untersuchung sehr verdienenden Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{30}$ eingehender zu beschäftigen begonnen. Nach unserem höchst einfachen Verfahren erhalten wir schon jetzt aus 50 g Benzol in Wechselwirkung mit Aluminiumchlorid und Aether 70—80 g Hexaäthylbenzol, was also einer Ausbeute von über 50 pCt. entspricht. Ueber die Einzelheiten der Darstellung selbst werden wir erst später ausführlichere Angaben bringen. Der Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Alkohol in grossen verzweigten Nadeln; man kann bei einiger Vorsicht solche von 10—20 cm erzielen. Der Schmelzpunkt von 126°, sowie der Siedepunkt von 298—299° entsprechen den früheren Angaben, desgleichen sein Verhalten gegen concentrirte und rauchende Schwefelsäure, worin sich der Kohlenwasserstoff zwar vollständig löst, aber beim Eintragen der Flüssigkeit in viel Wasser zum grösseren Theile wieder unangegriffen ausscheidet.

0.2130 g Sbst. lieferten bei der Verbrennung: 0.68689 g $CO_2$ = 87.93 pCt. C (Theorie = 87.80) u. 0.2381 g $H_2O$ = 12.42 H (Theorie = 12.20). —

Pulverisirt man Hexaäthylbenzol mit wenig Jod zusammen und giebt nun einen Ueberschuss von Brom hinzu, so erhält man nach 12-stündigem Stehen etc. ein farbloses Oel, welches, in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten der Flüssigkeit kleine glänzende Blättchen liefert. Nach öfterem Umkrystallisiren geben dieselben eine constant bei 112.5° schmelzende Verbindung, welche unzersetzt bei 325—330° siedet und daher sehr wahrscheinlich mit dem *p*-Dibromtetraäthyl-

---

[1]) Diese Berichte 31, 1136.

[2]) Chemiker-Zeitung XXII (1898), S. 105.

benzol, früher bereits aus Tetraäthylbenzol (von Durolconstitution) gewonnen, identisch ist.

Eine Nitroverbindung, welche man durch Eintragen von Hexaäthylbenzol in ein mit Wasser gekühltes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhält, krystallisirt aus Alkohol in kleinen seidenglänzenden Nadeln, welche den Schmelzpunkt von 144° besitzen. Nach ihrer Analyse liegt in derselben ein Dinitrotetraäthylbenzol vor, denn es ergaben 0.1729 g Substanz (bei t = 18° und b = 752 mm) 15.2 ccm N = 0.01737 g = 10.05 pCt. N (Theorie = 10.00 pCt.). —

Eine Nitrirung des Hexaäthylbenzols in der Wärme führte zu einem constant bei 111° schmelzenden, in langen feinen Nadeln krystallisirenden Nitroderivat. —

Die bei 144° schmelzende Dinitroverbindung reducirten wir mit Zinn und Salzsäure und isolirten die hierbei entstehende, constant bei 92° schmelzende Diamidobase. Die anfangs weissen grossen Krystalle färben sich an der Luft rosa und später mehr röthlich-braun. Die Base ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, viel schwerer in heissem Wasser, hingegen unlöslich in kaltem Wasser, sowie concentrirter Salzsäure. Mit letzterer resp. concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, färben sich die Krystalle schnell dunkelgrün. Auf Zusatz von Alkali scheidet sich die Base aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in Flocken ab. Kocht man die Amidoverbindung mit Eisenchlorid, so bildet sich ein gelbgefärbter, in grossen Tafeln krystallisirender, chinonartig riechender Körper von 56° Schmp. Also auch beim Nitriren des Hexaäthylbenzols scheinen die Nitrogruppen in die *p*-Stellung getreten zu sein. Eine Stickstoffbestimmung des *p*-Diamidotetraäthylbenzols ergab von 0.1733 g Substanz: 20.2 ccm N (b = 752 mm u. t = 25°) = 0.0222806 g N = 12.85 pCt. (Theorie = 12.73 pCt.). —

Als Nebenproduct bei der Gewinnung von Hexaäthylbenzol erzielten wir grosse Mengen öliger, die Siedepunkte des Tetraäthyl- und Pentaäthyl-Benzols zeigender Flüssigkeiten, aus welchen sich ebenfalls schön krystallisirende Brom- und Nitro-Derivate herstellen lassen.

Da wir jetzt in der Lage sind, uns mühelos und billig jede beliebige Quantität Hexaäthylbenzol darstellen zu können, so beabsichtigen wir, dasselbe (desgl. die erwähnten Nebenproducte) einem ausgedehnten Studium zu unterwerfen.

Auch werden wir unser neues Aethylirungsverfahren auf andere Kohlenwasserstoffe wie Benzol, ferner Phenole, Aniline etc. ausdehnen und schliesslich an Stelle des Aethyläthers Homologe desselben anwenden, um so zu verschiedenen aromatischen Substitutions-Alkylderivaten zu gelangen. —

Zum Schluss mögen noch zwei mit peinlichster Genauigkeit im einfachen Beckmann'schen Siedeapparat[1]) ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen eine Stelle finden, deren Ergebnisse über die Natur unseres aus Benzol und Aether synthetisch aufgebauten Kohlenwasserstoffes keinen Zweifel mehr hinterlassen.

| | I. | II. | berechnetes Molekulargewicht |
|---|---|---|---|
| Angewandter Aether als Lösungsmittel . | 9.78 g | 9.97 g | |
| abzüglich[2]) . . . . . | 0.15 g | 0.15 g | |
| In Rechnung zu ziehender Aether . . . | 9.63 g | 9.82 g | |
| Angewandte Substanz . . . . . | 0.4536 g | 0.4622 g | |
| $t_2$ . . . . . | 2.435° | 2.370° | |
| $t_1$ . . . . . | 2.035° | 1.975° | |
| $t_2 - t_1$ . . . . . | 0.400° | 0.395° | |
| $M = 100 . 21{,}1 . \frac{g}{G[t_2 - t_1]} =$ . . . . . | 248 | 251 | 246 |

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Juni 1898.

## 281. W. Muthmann und H. Rölig: Ueber Trennung der Ceritmetalle und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser.

[Mittheilung aus d. chem. Labor. d. kgl. Acad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Juni.)

Vor Kurzem haben wir eine Untersuchung über die Löslichkeit des Cerosulfates in Wasser veröffentlicht[3]), welche die Existenzfähigkeit von drei verschiedenen Hydraten dieses Körpers ergeben hatte; jedes dieser Hydrate zeigte, wie es die Theorie verlangt, eine besondere Löslichkeitscurve und eine Umwandlungstemperatur, bei der die Löslichkeit beider Hydrate dieselbe ist. Die Untersuchung wurde namentlich zu dem Zwecke unternommen, bequeme Trennungsmethoden der vier Erden des Cerits ausfindig zu machen; in der That ist es uns durch eingehende Untersuchung der Sulfate von den vier genannten Körpern gelungen, einige wichtige Anhaltspunkte zu gewinnen, welche zur Isolirung namentlich von Lanthan und Neodym bequeme Methoden liefern. Diese Methoden gründen sich auf die Löslichkeit, der in möglichst reinem Zustande hergestellten Salze, der erste Theil der vorliegenden Arbeit umfasst dahin zielende Bestimmungen.

[1]) Siehe »Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung von H. Biltz«, S. 111.

[2]) cfr. Zeitschr. f. physikal. Chem. 8, 223.

[3]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 450.

## 1. Lanthansulfat.

Reindarstellung des Materiales. Dazu dienten theilweise die aus dem Cerit von der Cerdarstellung herrührenden Mutterlaugen [1]). theils käufliches, rohes Didymcarbonat, das uns von den HH. Drossbach & Co. in Dresden mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit überlassen wurde, wofür wir denselben unseren besten Dank aussprechen. Letzteres bestand aus viel Cercarbonat und verhältnissmässig wenig Didym und Lanthansalzen, ausserdem Yttererden und nicht unbedeutenden Mengen anderer, durch Oxalsäure nicht fällbarer Metalloxyde.

Das gelblichweiss gefärbte Pulver wurde zunächst im hessischen Tiegel stark geglüht, bis die Farbe rein chocoladenbraun geworden und das Cer also in die höhere Oxydationsstufe übergeführt war. Es wurde sodann mit concentrirter, roher Salpetersäure digerirt, in der sich Lanthan, Neodym, Praseodym, sowie die Yttererden auflösen, während der grösste Theil des Cers als basisches Cerinitrat in Form einer schmierigen Masse zurückbleibt, die man absitzen lässt und durch Decantiren von der Flüssigkeit trennt. Diese wird nun mit Ammoniumnitrat versetzt, und zwar wurde ein Viertel von dem Gewichte der geglühten Oxyde verwendet; beim Einkochen bilden sich dann sehr bald Krystalle von Ceriammoniumnitrat, das in Salpetersäure schwer löslich ist. Nach dem Erkalten hat sich ein weiterer Theil des Cers abgeschieden. Es eignet sich diese Krystallisation, wie wir in der erwähnten Abhandlung gezeigt haben, besonders zur Reindarstellung von Cerpräparaten. Zu weit darf man nicht eindampfen, weil sich in diesem Falle, in die rothen Krystalle des Ceriammoniumnitrates eingestreut, farblose Krystalle bilden, die wesentlich aus Lanthandoppelsalz bestehen. Eine mit dem Ceriammoniumnitrat isomorphe Verbindung der anderen Metalle existirt indessen nicht, sodass diese bei geeigneter Behandlung vollständig in der Mutterlauge bleiben.

Die völlige Entfernung des Cers aus dieser Mutterlauge nun ist eine sehr wichtige Aufgabe, die uns anfänglich viel Schwierigkeit machte. Auer von Welsbach [2]) hat die letzten Reste dieses Metalles bekanntlich nicht entfernt; dieselben fanden sich dann später in den Didym- und Yttrium-Mutterlaugen und mussten mit Hülfe eines complicirten basischen Verfahrens, das er nicht näher beschreibt, abgeschieden werden. Da das Cer dem Didym sehr hartnäckig anhaftet und eine Trennung durch Krystallisation unmöglich ist, ist es immer besser, die letzten Reste vor der Trennung von Lanthan und Didym zu fällen.

Ein vorzügliches Mittel dazu bietet das Verhalten von Cerisalzlösungen gegen Zinkoxyd. Dieses fällt nämlich Lanthan und Didym

[1]) l. c. 451. [2]) Monatsh. für Chem. 6, 483.

nicht, wohl aber das Cer in der vierwerthigen Form. Rührt man daher in die Nitratlösung Zinkoxyd ein und setzt ein geeignetes Oxydationsmittel — wir wählten nach Cl. Winkler's Vorschlag[1]) das Kaliumpermanganat — hinzu, so erfolgt quantitative Fällung nach der Formel:

$$3\,Ce(NO_3)_3 + KMnO_4 + 4\,ZnO + 6\,H_2O = MnO_2 + KNO_3 + 4\,Zn(NO_3)_2 + 3\,Ce(OH)_4.$$

Die Lösung wird fast neutralisirt, unter Umrühren mit dem Witt'schen Rührer Zinkoxyd eingetragen und dann eine concentrirte Lösung von Permanganat zugefügt, bis auch nach längerem Rühren die rothe Farbe stehen bleibt. Man thut gut, von vornherein eine genügende Menge Zinkoxyd zuzufügen, da man sonst möglicherweise die Fällung wiederholen muss. Der Niederschlag ist leicht abzufiltriren und gut auszuwaschen und enthält nur Spuren von Didym und zwar beide Bestandtheile desselben. Nimmt man Quecksilberoxyd an Stelle des Zinkoxydes, so wird nach Winkler's Beobachtungen der grösste Theil des Didyms mitgefällt; jedenfalls ist Zinkoxyd, schon der grösseren Billigkeit wegen, vorzuziehen.

Die beschriebene Methode ist nach unseren Erfahrungen allen anderen bis jetzt angegebenen bei weitem vorzuziehen, da die Ausführung sauber und bequem ist, und man seinen Zweck vollkommen erreicht. Die Mosander'sche[2]) Chlormethode, welche wir mehrfach probirten, ist höchst unangenehm in der Ausführung, da man auf 1 kg Erden mindestens 20 Stunden lang Chlor einleiten muss und selbst dann nicht alles Cer fortbringt; wir haben versucht, diese Methode abzuändern und eine Acetatlösung mit Brom behandelt, aber mit demselben Erfolg: der grösste Theil des Cers fällt als hellgelbes Superoxydhydrat, doch bleibt immer etwas in Lösung. Sicher ist nur das modificirte Winkler'sche Verfahren.

Zur Prüfung auf Cer verwendeten wir folgende, äusserst empfindliche Reaction. Die von Zink und Mangan befreiten Oxyde werden in Nitrate verwandelt, mit Natriumacetat und dann mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt und aufgekocht. Es entsteht in allen Fällen ein Niederschlag, der bei Abwesenheit von Cer rein weiss aussieht, dagegen bei Anwesenheit auch der kleinsten Mengen dieses Metalles bräunlich erscheint. Mit Hülfe dieser Reaction kann man noch 1 mg $Ce_2O_3$ in 10 ccm Flüssigkeit deutlich erkennen. Ist etwas mehr Cer zugegen, so bemerkt man dessen Anwesenheit schon beim Auflösen der durch Verglühen der Oxalate erhaltenen Oxyde in Salpetersäure; die Lösung ist dann gelblich und der über denselben entstehende Schaum schmutzig rostfarben.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 95, 410.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 30, 267.

Ist in dem Filtrat kein Cer mehr vorhanden, so versetzt man mit Essigsäure und entfernt das in Lösung gegangene Zink mit Schwefelwasserstoff. Dann wird mit Oxalsäure gefällt, die Oxalatmischung verglüht und wiederum in Nitrat übergeführt. Die Farbe der Oxyde ist nach völliger Entfernung des Cers gelbbraun, während bei Gegenwart von Cer dieselben rostfarben aussehen.

Nunmehr schreitet man zur Entfernung der Ytererden: Die neutrale Nitratlösung wird so lange mit feinst gepulvertem Kaliumsulfat gekocht, bis eine Probe der Lösung nach dem Erkalten und Filtriren kein Didymspectrum mehr zeigt. Alles Lanthan und Didym geht bekanntlich als Kaliumdoppelsulfat in den Niederschlag, während die Ytererden gelöst bleiben. Zweimalige Wiederholung genügt zur vollständigen Entfernung des Yttriums.

Die gefällten Doppelsulfate lösen sich kaum in Wasser; um sie wieder in Oxalate überzuführen, haben wir dieselben mit heiss concentrirter Oxalsäurelösung mehrere Stunden lang unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf digerirt. Die so gewonnenen Oxalate wurden wie oben in Nitrate verwandelt. Urbain[1]) schlägt vor, die Doppelsulfate in Ammoniumacetat zu lösen; doch erfolgt die Lösung äusserst träge und ist bei Verarbeitung grosser Quantitäten Urbain's Methode nicht empfehlenswerth. Man erhält nun also eine Lösung, welche nichts enthalten darf als Lanthan, Neodym und Praseodym, und wir haben dieselbe zunächst benutzt zur Darstellung reinen Lanthansalzes.

Dazu benutzten wir zuerst das sogenannte basische Verfahren von Auer von Welsbach. Dieses besteht darin, dass man die vorliegenden Oxyde in zwei Hälften theilt, den einen Theil in Salpetersäure löst und den Rest mit dieser Lösung verreibt und längere Zeit erhitzt. Dann erfolgt Umsetzung in der Weise, dass das basischere Lanthan sich löst, während die weniger basischen Oxyde des Neodyms und Praseodyms in den Niederschlag gehen.

Diese Methode erfordert bei der Ausführung die grösste Aufmerksamkeit, die Oxyde müssen auf's Feinste gepulvert sein und dann noch lange mit der Lösung verrieben werden; auch ist das Verfahren natürlich mehrfach zu wiederholen.

Es gelang uns nun, diesem Verfahren eine bequemere Form zu geben, welche besonders die Darstellung grösserer Mengen von reinen Lanthansalzen sehr erleichtert. Es stellte sich nämlich heraus, dass aus ziemlich concentrirten neutralen Nitratlösungen durch Magnesia

[1]) Bull. soc. chim. **15**, 349, 1896.

zunächst alles Didym ausgefällt wird, und erst später das Lanthan dem Niederschlage sich beimengt[1]).

Am besten rührt man die kochende Lösung mit einem Witt'schen Rührer heftig und siebt ganz fein vertheilte Magnesia usta ein. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird immer heller, und zuletzt verschwinden Farbe und Absorptionsstreifen des Didyms völlig. Ist dieses der Fall — wir wählten den Moment, an welchem eine 10 cm dicke Schicht keine Spur eines Absorptionsstreifen mehr aufwies — so filtrirt man ab und fällt die Lösung nach Zusatz von Chlorammonium mit Ammoniumoxalat. Magnesium bleibt so in Lösung und man erhält ein tadelloses Lanthanpräparat, welches ein rein weisses Oxyd giebt. Aus saurer Lösung zu fällen ist nicht rathsam, da das Lanthanoxalat in Salpetersäure ziemlich leicht, jedensfalls viel mehr löslich ist, als Ceroxalat. Wir erhielten auf diese Weise bei nur einmaliger Behandlung aus 470 g der gemischten Oxyde 200 g völlig reines Lanthanoxyd. Bedingung ist langsames Eintragen der Magnesia, unter fortwährendem Rühren und Erwärmen.

### Löslichkeit von Lanthansulfat.

Durch Digeriren des Lanthanoxydes mit conc. Schwefelsäure, Abrauchen derselben und längeres Erhitzen auf ca. 500° erhält man ein schneeweisses, wasserfreies Sulfat, welches, wie das Cerosulfat, in hohem Grade die Eigenschaft hat, sich in Eiswasser zu lösen. Die Löslichkeit scheint auch hier fast unbegrenzt zu sein; wir operirten im Allgemeinen mit Flüssigkeiten, welche etwa 15 — 20 Theile $La_2(SO_4)_3$ auf 100 Th. Wasser enthielten. Lässt man die Lösungen bei 0° stehen, so scheiden sich über kurz oder lang nadelförmige Krystalle ab, und zwar fällt bei 0° ca. $^6/_7$ der Substanz aus. Die Nadeln enthalten 9 Moleküle Krystallwasser. Jene eigenthümliche Lösung ist also übersättigt in Bezug auf das Hydrat, ungesättigt in Bezug auf das Anhydrid. Erwärmt man eine solche Lösung auf 25°, so scheiden sich Krystallbüschel von an einem Punkte zusammengewachsenen Nadeln aus; das System ist das hexagonale, Combination von Prisma und Pyramide.

Die Abscheidung erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist, und zwar entsteht bei allen Temperaturen nur das Enneahydrat. In Berührung mit wässriger Lösung ist nur dieses beständig.

---

[1]) Anm.: Ein ähnliches Verfahren ist von Cleve*) empfohlen worden, welcher statt des Magnesiumoxyds Ammoniak zum Fällen verwendete. Man erhält jedoch mit letzterem Fällungsmittel einen kleisterähnlichen, sehr schwierig auszuwaschenden Niederschlag, und die Trennung ist bei weitem nicht so vollkommen wie beim Fällen mit Magnesia.

*) Bull. soc. chim. 39, 151.

und alle unsere Versuche, unter diesen Bedingungen ein anderes Hydrat zu erhalten, waren erfolglos. Allerdings existirt noch ein Hexahydrat, das man aus 50 pCt. freier Schwefelsäure enthaltenden Lösungen enthielt; dieses Hydrat wandelt sich aber in Berührung mit der wässrigen Lösung bei allen Temperaturen in das Enneahydrat um, sodass für uns nur das letztere in Betracht kommt.

Die Analysen des bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Hydrates ergaben:

$La_2(SO_4)_3 . 9H_2O$. Ber. $H_2O$ 22.31.
Gef. bei 0° » 22.55.
» » 30° » 22.46.

Löslichkeitsbestimmungen.

Dieselben wurden wieder so ausgeführt, dass die Krystalle mit der im Thermostaten auf gleichmässiger Temperatur erhaltenen Lösung 3—6 Stunden gerührt und die Lösungen unter entsprechenden Vorsichtsmaassregeln analysirt wurden. Die Substanz wurde, um sie wasserfrei zu erhalten, im Schwefelbade bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Es ergab sich dabei Folgendes:

| No. des Versuches | t. | Gewichtstheile $La_2(SO_4)_3$ auf 100 Theile $H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| 1 | 0° | 3.01 | 3.02 |
| 2 | 14° | 2.55 | 2.60 |
| 3 | 30° | 1.88 | 1.90 |
| 4 | 50° | 1.55 | 1.49 |
| 5 | 75° | 0.99 | 0.94 |
| 6 | 100° | 0.70 | 0.68 |

Die Resultate sind in der Figur auf S. 1728 in Curve IV verdeutlicht; auf der Abscissenaxe sind die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen eingetragen. Wie man sieht, verändert sich die Löslichkeit des Enneahydrates mit der Temperatur nur wenig; eine bei 0° gesättigte Lösung enthält 3 pCt., eine bei 100° gesättigte 0.3 pCt. $La_2(SO_4)_3$. Die Substanz zeigt demnach abnehmende Löslichkeit mit steigender Temperatur, eine Eigenschaft, welche sie gemeinsam hat mit sämmtlichen Sulfathydraten der Ceriterden, gleichgültig wie viel Krystallwasser dieselben enthalten.

Gemisch von Neodym- und Praseodym-Sulfat, $(Di_2[SO_4]_3)$.

Der Niederschlag, welcher bei der oben beschriebenen Lanthannitratdarstellung mit Magnesia erhalten wurde, bestand aus den Didymelementen, vermischt mit einigen Procenten Lanthanhydroxyd, sowie nicht in Reaction getretenem Magnesiumoxyd. Derselbe wurde in Nitrat verwandelt und wieder mit Magnesiumoxyd ausgefällt; aber diesmal nicht bis zum Verschwinden der Didymlinien, sodass das Mitausfallen von Lanthan möglichst vermieden wurde. Diese Operation

wurde zweimal wiederholt, dann durch Fällen mit Oxalsäure in saurer Lösung das Magnesium entfernt (auch zu diesem Zwecke war zweimaliges Fällen nothwendig), und das Oxalat sodann, wie bei Lanthan angegeben, in das wasserfreie Sulfat verwandelt.

Das so hergestellte Salz enthielt schätzungsweise 30 pCt. Praseodym- und 70 pCt. Neodym-Sulfat. Man kann die Mengen beider Salze approximativ ermitteln durch Vergleich der Intensität der Absorptionsstreifen mit reinen Lösungen von bekanntem Gehalt. Wir lösten gewöhnlich, um eine Vergleichsflüssigkeit zu erhalten, 1 g Oxyd in 1 ccm Salpetersäure, verdünnten auf 5 ccm und beobachteten das Absorptionsspectrum einer $1^1/_2$ cm dicken Schicht. Bei einiger Uebung kann man so den Gehalt an Neodym und Praseodym auf 2—3 pCt. ermitteln.

Das so gewonnene Sulfatgemisch wurde nun, wie oben beschrieben, auf seine Löslichkeit untersucht. Auch hier beobachtet man, wie beim Cer und Lanthan, die ausserordentliche Löslichkeit des Anhydrids in Eiswasser. Durch längeres Schütteln erhielten wir eine Flüssigkeit, welche 37 pCt. Salz enthielt; als diese Concentration erreicht war, begannen sich Krystalle des Octohydrates auszuscheiden, welche nach Marignac's[1]) Messungen merkwürdigerweise mit den Krystallen des Cerosulfatoctohydrates nicht isomorph sind. Eine solche Lösung kann man nicht als eine gesättigte Lösung bezeichnen. Der Lösungsprocess des Sulfatanhydrides hört dann auf, wenn durch irgend einen Zufall die Bildung von Krystallen wasserhaltigen Salzes in der Flüssigkeit beginnt; von diesem Augenblicke ab nimmt sodann der Salzgehalt der Lösung wieder ab. Das System »Sulfatanhydrid + Lösung« ist labil in Bezug auf das »Octohydrat + Lösung«, d. h. es findet Umwandlung des ersteren in das zweite statt, sobald ein Krystall des Octohydrates sich bildet oder in die Flüssigkeit hineingeworfen wird. Deshalb bedeuten auch die Zahlen, welche Marignac[2]) für die Löslichkeit des Anhydrides angiebt, nur eine untere Grenze. Derselbe fand 43.1 Theile $Di_2(SO_4)_3$ auf 100 Theile Wasser bei 12°, wir nur 37 Theile bei 0°. Wieviel Salz man beim Schütteln des Anhydrides mit Eiswasser in Lösung hineinbringt, ist nach unseren Erfahrungen vom Zufall abhängig.

Wir haben bei allen Temperaturen aus dem Gemisch nur das Octohydrat erhalten. Nach Cleve[3]) entsteht beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein Pentahydrat, das sich beim Abkühlen sofort in das Octohydrat umwandelt. Es ist leicht möglich, dass sich ein solches Pentahydrat bildet, wenn das Sulfatgemisch reicher an Praseodym ist, als dies mit unserem Präparate der Fall war, denn, wie

[1]) Ann. d. Chem. [3] 27, 227. [2]) Bull. soc. chim. 43, 359.
[3]) Ann. d. Chem. 88, 232.

wir später sehen werden, existirt ein Pentahydrat des Praseodymsulfates, nicht aber vom Neodymsalz. Unsere neodymreiche Mischung gab kein Pentahydrat.

Die Löslichkeitsbestimmungen, welche wir mit dem Gemisch ausführten, stimmen überein mit den von Marignac angegebenen Zahlen. Wir stellen unsere Resultate mit denen von Marignac in folgender Tabelle zusammen:

| No. des Versuches | t. | Gewichtstheile $(Nd, Pr)_2(SO_4)_3$ auf 100 Thl. $H_2O$ [Nd : Pr = 7 : 3]. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Unsere Zahlen | | Marignac |
| 1 | 0° | 14.2 | 14.3 | |
| 2 | 14° | 12.52 | 12.63 | |
| | 19° | | | 11.7 |
| 3 | 32° | 9.21 | 9.20 | |
| | 40° | | | 8.8 |
| | 50° | | | 6.5 |
| 4 | 54° | 6.35 | 6.10 | |
| 5 | 70° | 4.30 | 4.25 | |
| 6 | 100° | 2.30 | 2.20 | 1.6 |

Im Allgemeinen besteht also zwischen unseren Versuchen und denen von Marignac gute Uebereinstimmung.

Die Resultate werden wir weiter unten in Zusammenhang mit der Löslichkeit der Constituenten discutiren.

### Praseodymsulfat.

Hr. Professor Groth hatte die Liebenswürdigkeit, uns ein Praseodympräparat zu überlassen, das von Hrn. W. Shapleigh in Gloucester City, N. J. dargestellt worden war. Dasselbe bestand aus dem Ammoniumdoppelnitrat und besass eine ganz rein lauchgrüne Farbe. Die spectralanalytische Untersuchung zeigte, dass die Substanz keine Spuren von Neodym mehr enthielt; doch fanden sich darin nicht unbedeutende Mengen — mindestens 20 pCt. Lanthan — vor. Dies stellte sich sofort heraus, als wir versuchten, die Löslichkeit des Sulfates zu bestimmen; aus der Lösung des Sulfatanhydrides in Eiswasser krystallisirten bei etwa 20° feine, fast farblose Nadeln von $La_2(SO_4)_3 . 9H_2O$ aus.

Um das Lanthan möglichst zu entfernen, benutzten wir nacheinander das Verhalten gegen Magnesia und die Schwerlöslichkeit des Lanthansulfates. Zunächst wurde in die Nitratlösung vorsichtig Magnesia eingetragen, bis noch eine schwachgrüne Farbe zu constatiren war; der Niederschlag wurde dann nach bekannter Methode von Magnesium befreit, in Sulfat verwandelt, das Anhydrid desselben in Eiswasser gelöst, auf 20° erwärmt und die zuerst ausfallenden Krystalle entfernt. Letztere Behandlung wurde zweimal wiederholt. Leider

schrumpfte durch diese Operationen die Quantität des uns zur Verfügung stehenden Oxydes von 14 g auf 7.5 g zusammen, sodass wir von weiterer Behandlung absehen mussten. Sicherlich war die Menge beigemengten Lanthans, wenn überhaupt noch solches vorhanden war, nur äusserst gering; denn bei den weiteren Krystallisationsversuchen wurde niemals, selbst nicht bei 0°, die Bildung eines Enneahydrates beobachtet. Die Prüfung auf Cer nach den oben beim Lanthan angegebenen Methoden ergab völlige Abwesenheit dieses Metalles.

Praseodymsulfat lieferte uns drei Hydrate, ein Dodeka-, Octo- und ein Penta-Hydrat, von denen indessen nur die beiden letzteren zu Löslichkeitsbestimmungen sich eigneten. Das Dodekahydrat scheidet sich nur selten bei wenig über 0° liegenden Temperaturen ab und scheint nur innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles beständig zu sein. Es bildet äusserst feine, haarartige Krystallbüschel, welche genau wie die des Cerosulfatdodekahydrates aussehen; dieselben sind bei Zimmertemperatur so labil, dass sie sich beim Uebertragen auf ein Objectglas schon in das Octohydrat verwandeln. Letzteres bildet prächtige, sehr flächenreiche, monosymmetrische Krystalle, die dem Habitus nach isomorph sind mit denen des Didymgemisches. Sie bilden sich leicht aus Lösungen in dem Temperaturintervall von 0—80°.

Die Analyse dieses Hydrates ergab:

$Pr_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$. Ber. $H_2O$ 20.17. Gef. $H_2O$ 19.96, 19.91.

Brauner[1]) hat kürzlich ebenfalls ein Octohydrat beschrieben; auch bezüglich der Krystallform stimmen dessen Angaben mit den unseren überein. Derselbe fand Isomorphie mit dem Yttriumsulfat, also dieselbe Form, welche nach Marignac dem Didymsulfatoctohydrat zukommt.

Dagegen weicht unser Befund bezüglich des bei 90—100° entstehenden Hydrates von demjenigen Brauner's[1]) ab. Derselbe beschreibt nämlich ein Salz mit $6 H_2O$, während wir nur fünf Moleküle fanden. Unser Salz stellten wir dar, indem eine Lösung einfach eingekocht wurde; es scheiden sich dann dicke Prismen ab, welche eine intensiv grüne Färbung zeigten. Unter dem Mikroskope wurde vielfach Zwillingsbildung beobachtet, und es glichen überhaupt die Krystalle dem Habitus nach so ausserordentlich dem Cerosulfatpentahydrat, dass wir beide für isomorph halten. Eine Analyse von zwei unter dem Mikroskop auf Einheitlichkeit geprüften Krystallisationen ergab:

$Pr_2(SO_4)_3 . 5 H_2O$. Ber. $H_2O$ 13.64. Gef. $H_2O$ 13.77, 13.72.

Für ein Hexahydrat würden sich 15.93 berechnen.

Die Umwandlungstemperatur des Octohydrates in das Pentahydrat — also der Punkt, an dem die Löslichkeit beider die gleiche ist — dürfte nach dem Verlaufe der Löslichkeitscurven bei etwa 75° liegen.

[1]) Chem. News, April 7. (98), 161.

Bei 85° erfolgt die Umwandlung prompt und ist bequem zu beobachten; rührt man eine gesättigte Lösung des Octohydrates in Berührung mit Bodenkörper bei dieser Temperatur heftig um, so trübt sie sich zunächst unter Ausscheidung von feinen Nadeln des Pentahydrates. Dieses ist also bei 85° weniger löslich, als das Octohydrat. Allmählich verwandeln sich dann auch die am Boden liegenden Krystalle glatt in die charakteristischen Nadeln des Pentahydrates. Lässt man wieder abkühlen, so tritt Rückverwandlung ein, und schon nach einer Stunde ist Alles wieder in die flächenreichen Krystalle des Octohydrates übergegangen.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben Folgendes:

I. $Pr_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$.

| No. des Versuches | t. | Gewichtstheile $Pr_2(SO_4)_3$ in 100 Theilen $H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| 1 | 0° | 19.80 | 19.79 |
| 2 | 18° | 14.05 | 14.10 |
| 3 | 35° | 10.40 | 10.31 |
| 4 | 55° | 7.02 | 7.09 |
| 5 | 75° | 4.20 | 4.13 |
| II. $Pr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O$. | | | |
| 6 | 85° | 1.60 | 1.50 |
| 7 | 90° | 1.35 | 1.45 |
| 8 | 95° | 1.00 | 1.02. |

## Neodymsulfat.

Auch von dem zweiten Bestandtheile des alten Didyms, dem Neodym, lag uns ein amerikanisches Präparat von Shapleigh vor, das durch Umkrystallisiren der Doppelnitrate gewonnen war. Das Absorptionsspectrum desselben wies eine ausserordentlich grosse Zahl von Linien auf. Neben den sehr intensiven Neodymlinien, welche von Auer von Welsbach[1]) angegeben wurden, beobachteten wir schwach die sämmtlichen Praseodymlinien und noch in ganz concentrirten Lösungen verschwommene Bänder in Roth und Violet, welche wahrscheinlich von einem Metalle der Erbingruppe herrührten. Brauner[2]), welcher offenbar dasselbe Präparat zur Verfügung hatte, kam zu ähnlichem Resultate; er schätzt den Praseodymgehalt auf 2.9 pCt.

Lanthan und Cer war in dem Präparate nicht nachzuweisen. Eine weitere Fractionirung haben wir nicht versucht, da wir zu wenig Material zur Verfügung hatten. Das Ammoniumnitratdoppelsalz wurde in das Sulfat verwandelt und wieder, wie oben, die Löslichkeit bestimmt.

---

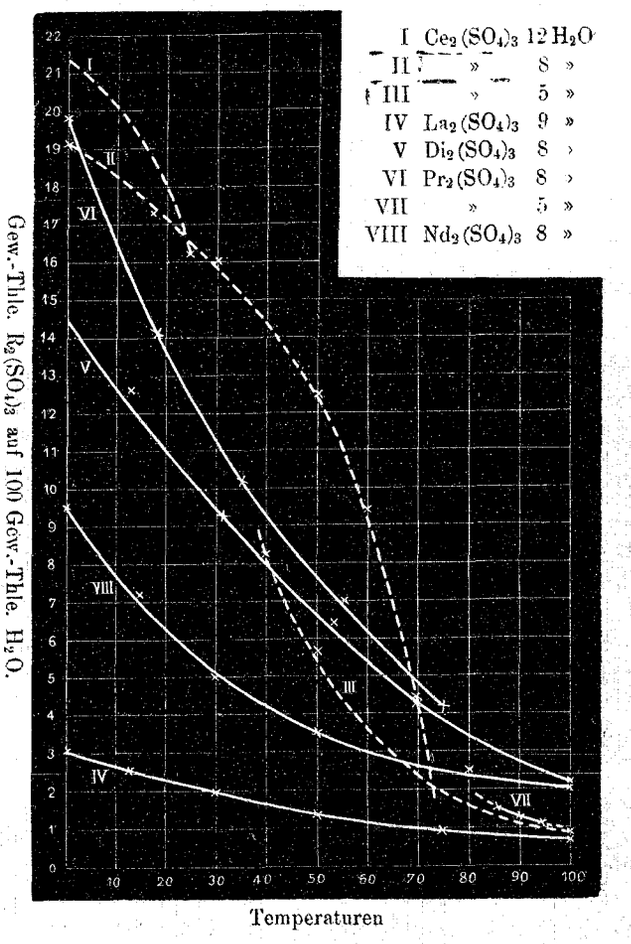
[1]) M. 6, 477. [2]) Chem. News, April 7. 1898, **161**.

Es scheint nur ein Hydrat des Sulfates zu existiren, nämlich das Octohydrat, das isomorph ist mit dem oben beschriebenen Praseodymsalz.

$Nd_2(SO_4)_3 + 8H_2O$. Ber. $H_2O$ 20.02. Gef. $H_2O$ 19.89, 20.10.

Löslichkeitsbestimmungen:

| No. des Versuches | t. | Gewichtstheile $Nd_2(SO_4)_3$ auf 100 Theile $H_2O$ | |
|---|---|---|---|
| 1 | 0° | 9.41 | 9.50 |
| 2 | 16° | 7.20 | 7.05 |
| 3 | 30° | 5.07 | 5.04 |
| 4 | 50° | 3.64 | 3.72 |
| 5 | 80° | 2.68 | 2.70 |
| 6 | 100° | 2.31 | 2.21. |



## Discussion der Resultate.

In der Figur auf S. 1728 sind die gefundenen Löslichkeiten in ein Coordinatensystem eingezeichnet, und zwar die Temperaturen als Abscissen, die Zusammensetzung der Lösungen als Ordinaten. Die punktirten Linien I—III bedeuten die früher beim Cer gefundenen Resultate, IV die Lanthan-, V die Didym-, VI und VII die Praseodym- und VIII die Neodym-Curven.

Zunächst sieht man auf den ersten Blick, dass das Verhalten der untersuchten Salze in Bezug auf Löslichkeit durchaus nicht so übereinstimmend ist, wie man dies früher wohl angenommen hat. Nach den Berichten früherer Forscher, die quantitative Untersuchungen nicht angestellt, hätte man vermuthen sollen, dass die Löslichkeitsdifferenzen nur ganz minimale sind, und wir waren daher nicht wenig erstaunt, als wir Unterschiede fanden, welche viel grösser sind, als beispielsweise bei Nickel und Cobalt.

Gemeinsam ist zunächst allen untersuchten Salzen die Eigenschaft, eine sehr hohe Löslichkeit des Anhydrides bei niederer Temperatur zu zeigen, welche nicht bestimmbar und deshalb auch in das Diagramm nicht eingetragen ist. Der Grund für diese merkwürdige Eigenschaft, die auch das Thoriumsulfat zeigt, ist schon von Bakhuis-Roozeboom[1]) klargelegt worden, dessen Ausführungen auch für alle in dieser Abhandlung beschriebenen Körper Giltigkeit haben. Weiter sinkt in allen Fällen die Löslichkeit mit steigender Temperatur, sodass aus einer gesättigten Lösung beim Erwärmen Abscheidung von Substanz erfolgt, ganz gleichgültig, welches Metall und welches Hydrat vorliegt. Bei 100° nähern sich die Löslichkeiten in solchem Maasse und werden so klein, dass eine Trennung durch Umkrystallisiren bei dieser Temperatur nicht durchführbar wäre.

Das Cer zeigt beim Dodeka- und Okto-Hydrat eine auffallende Abweichung von den anderen Salzen: Die Löslichkeitscurve ist nach oben convex, während diejenigen der übrigen nach unten convex sind. Die grösste Aehnlichkeit in Bezug auf Hydratbildung und Löslichkeit der Sulfate besteht sicher zwischen Cer und Praseodym, und man sollte daher auch einen analogen Verlauf der Curven für das Octohydrat erwarten. Das differente Verhalten rührt sicherlich daher, dass die Krystallform beider Hydrate völlig verschieden ist. Zweifellos liegt hier ein Fall von Isodimorphie vor, denn die rhombischen Krystalle des Cerosulfatoctohydrates vermögen Praseodymsalz sehr wohl in isomorpher Mischung aufzunehmen.

Auf die grosse Uebereinstimmung der Krystallformen und Löslichkeitscurven der Pentahydrate von Cersulfat und Praseodymsulfat weisen wir hier nur kurz hin.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 198.

Das Lanthansulfat zeigt in jeder Beziehung die grösste Abweichung von den übrigen Salzen. Sein Oxyd ist das am meisten basische der vier Erden; das Sulfat, im Wassergehalt von allen anderen abweichend, zeigt die geringste Löslichkeit und scheidet sich daher auch — besonders bei niederer Temperatur — immer zuerst ab und zwar bei hohem Gehalt in fast reinem Zustande. In vielen Fällen empfiehlt sich daher das auf dieser Eigenschaft basirende Trennungsverfahren von Bunsen; doch möchten wir ausdrücklich bemerken, dass die ersten Krystallisationen bei einer solchen Trennung niemals ganz rein sind, sondern immer nachweisbare, wenn auch nur kleine Mengen der anderen Salze enthalten. Zur Reindarstellung von Lanthanpräparaten ist daher unser Magnesiaverfahren weit vorzuziehen.

Bei einem Vergleich von Praseodym- und Neodym-Sulfat fällt die ausserordentlich grosse Differenz in der Löslichkeit, besonders bei niederen Temperaturen, sofort in's Auge. Wir hatten, wie schon gesagt, solch' grosse Unterschiede nicht erwartet. Die gefundenen Werthe für das Praseodymsalz sind im Durchschnitt doppelt so gross, als diejenigen für das Neodymsulfat, das also schwieriger löslich ist.

Es hat einen gewissen Reiz, die Eigenschaften verschiedener Gruppen von nahe verwandten Elementen mit einander zu vergleichen, und man kann eine Parallele ziehen zwischen der Cer- und der Eisen-Gruppe. Praseodym wäre dann mit dem Cobalt, Neodym dagegen mit dem Nickel vergleichbar. Bei Cer und Eisen haben wir als gemeinsame Eigenschaft die verhältnissmässig grosse Beständigkeit der höheren Oxyde $Fe_2O_3$ und $CeO_2$, deren Neigung, Salze zu bilden, Oxydirbarkeit des Ferro- und Cero-Hydroxydes durch den Luftsauerstoff. Praseodym- und Cobalt-Superoxyd sind viel unbeständigere Körper, zeigen nur geringe Neigung zur Salzbildung und entwickeln mit Salzsäure leicht Chlor; mit Wasserstoffsuperoxyd erfolgt bei beiden Sauerstoffentwickelung. Die geringste Neigung zur Bildung des höheren Oxydes zeigen Nickel und Neodym; Salze sind in beiden Fällen kaum zu erhalten.

Vergleicht man nun die Löslichkeit der Sulfate von Nickel und Cobalt einerseits und Neodym und Praseodym andererseits, so ergiebt sich in letzterem Falle eine viel grössere Differenz, als in ersterem, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

| t | $10^0$ | $30^0$ | $50^0$ | $70^0$ |
|---|---|---|---|---|
| $NiSO_4 . 7H_2O$ . . . . | 33 | 45 | 52 | 61.9 |
| $CoSO_4 . 7H_2O$ . . . . | 30.5 | 40 | 55.2 | 65.7 |
| $Nd_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ . . . | 8.0 | 5.0 | 3.5 | 2.8 |
| $Pr_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ . . . | 16.6 | 11.5 | 7.9 | 4.9 |

Bei einem Trennungsversuch durch Umkrystallisiren der Sulfate würde man bei Neodym und Praseodym nach dieser Tabelle sicherlich viel eher zum Ziele gelangen, als im Falle von Cobalt und Nickel. Das Neodym wird, wenn bei Temperaturen unter 70° gearbeitet wird, bei der Fractionirung in die Krystallisationen gehen, also bequemer in reinem Zustande zu erhalten sein, als Praseodym; bei den Sulfaten beobachteten wir also das Umgekehrte von dem, was bei den Ammoniumdoppelnitraten vorliegt; hier geht nämlich das Neodym in die Mutterlaugen.

Um zu sehen, ob das Experiment Resultate liefert, welche mit obigen, aus unserer Arbeit gezogenen Folgerungen übereinstimmen, haben wir die uns zur Verfügung stehenden 300 g Didymsulfat, die völlig frei von anderen Substanzen waren, 60-mal umkrystallisirt und zwar in folgender Weise:

Die wasserfreien Sulfate wurden in Eiswasser gelöst, bei 30° unter starkem Rühren das Octohydrat gefällt, dies in einer Porzellanschale auf dem Gasofen entwässert und so fort. Bei einiger Uebung kann man diese Operation an einem Tage bequem fünfmal ausführen; wir brauchten ca. 3 Wochen zu 60-maligem Umkrystallisiren. Schon die 30. Fraction zeigte eine ganz andere Färbung als das ursprüngliche Didymsulfat; die etwas schmutzig violette Farbe geht in ein schönes, ziemlich intensives Himbeerroth über. Schliesslich erhielten wir 4 g eines Sulfates, dessen Lösung die Praseodymlinien noch als schwache Schatten zeigte, die überhaupt nur zu sehen waren, wenn man die Stelle im Spectrum genau betrachtete, an der die Absorptionsbanden sich befinden. Ein Vergleich mit reinem Praseodym lieferte das Resultat, dass die Substanz im höchsten Falle noch 0.3 pCt. Praseodym enthalten konnte.

Dieses Präparat soll noch näher untersucht werden, besonders auf Aequivalentgewicht und das Verhalten des Oxydes in Kathodenstrahlen. Das Oxyd $Nd_2O_3$, das wir erhielten, ist fast weiss, mit einem Stich in's Schiefergraue. Ein höheres Oxyd darzustellen, haben wir bis jetzt noch nicht versucht.

## 282. W. Muthmann und L. Stützel: Ueber Doppelthiosulfate von Kupfer und Kalium.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Juni.)

Vor Kurzem erschien eine Mittheilung von Ch. und J. Bhaduri[1]) über Doppelthiosulfate von Kupfer und Natrium, in welcher dieselben vier neue Körper dieser Klasse beschreiben; drei davon sind reine Thiosulfate von den Formeln:

$$7\,Cu_2S_2O_3,\,5\,Na_2S_2O_3 + 16\,H_2O,\; 4\,Cu_2S_2O_3 . 3\,Na_2S_2O_3 + 9\,H_2O$$

und

$$Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 + 2^1/_2\,H_2O,$$

während der vierte, chlorhaltige die Zusammensetzung:

$$9\,Cu_2S_2O_3,\,5\,Na_2S_2O_3,\,8\,NaCl + 12\,H_2O$$

besitzen soll. Damit ist die Zahl dieser Körper von 13 auf 17 gestiegen, und es ist höchst auffallend, dass trotz der grossen Krystallisationsfähigkeit der in Rede stehenden Doppelsalze fast jeder Chemiker, welcher sich mit dem Gegenstande beschäftigt hat, eine andere Zusammensetzung gefunden und neue Formeln aufgestellt hat.

Der Eine von uns hat schon vor mehreren Jahren den Versuch gemacht, die Sache aufzuklären. Selbstverständlich ist, dass die ausserordentlich wechselnde Zusammensetzung der völlig einheitlich aussehenden, in schönen gelben Prismen krystallisirenden Substanz einen besonderen Grund haben muss. Es stellte sich heraus, dass man das Verhältniss von Cu : Na durch Umkrystallisiren der Doppelverbindung aus Natriumthiosulfatlösung ändern kann, und es zeigten jene Versuche, dass Mischkrystalle der Natrium- und Cupro-Verbindung vorlagen. Darin liegt nichts Auffallendes; die Isomorphie von Natrium und Silbersalzen ist an vielen Beispielen nachgewiesen worden; so sind die Sulfate, die Seleniate und die Dithionate der beiden Metalle isomorph, und es unterliegt kaum einem Zweifel, dass auch die Cuprosalze in diese Reihe gehören.

Die Arbeit wurde damals unterbrochen und soll jetzt zu Ende geführt werden; über Einzelheiten werden wir später berichten. Heute möchten wir nur einige Beobachtungen über Kupferkaliumthiosulfate mittheilen, da die Kaliumsalze ihrer grösseren Beständigkeit wegen eher als die Natriumsalze geeignet scheinen, über die Constitution dieser Körperklasse Aufschluss zu geben.

Das zu den Versuchen benutzte Kaliumthiosulfat war frei von anderen Salzen und durch Umsetzen von Baryumthiosulfat mit Kaliumsulfat gewonnen worden.

---

[1]) Ztschr. f. anorgan. Chem. 17, 1.

1. Kaliumcuprithiosulfat, $Cu\begin{matrix}S.SO_3K\\S.SO_3K\end{matrix}$.

Wir erhielten diesen Körper, indem wir die Lösungen von 80 g $K_2S_2O_3$ und 20 g $CuSO_4$ vermischten, auf 1 L verdünnten und 10 Std. bei Zimmertemperatur stehen liessen. Die blaue Farbe des Kupfervitriols verschwindet sofort beim Vermischen der Lösungen, und die Flüssigkeit nimmt eine ganz schwach gelbliche Farbe an.

Das sich ausscheidende Doppelsalz besteht aus feinen, farblosen Nädelchen von gerader Auslöschung und schwacher Doppelbrechung. Die Substanz wurde abgesaugt und auf dem Thonteller im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_2S_2O_3.CuS_2O_3$. | Ber. | Cu | 17.37, | S | 35.02, | K 21.34. |
| | Gef. | » | 17.29, 17.31, | » | 35.18, 35.12, | » 21.12, 21.28. |

Der Körper ist in Wasser — auch in kaltem — ziemlich leicht löslich; die Lösung ist völlig farblos. An der Luft ist er ziemlich beständig; hat man ihn jedoch einige Tage aufbewahrt, so ist die Lösung von abgeschiedenem Schwefel etwas getrübt. Lässt man das Salz zwei bis drei Tage mit der Mutterlauge, aus der es sich ursprünglich ausgeschieden hatte, in Berührung, so tritt Bräunung unter Bildung von Schwefelkupfer ein.

Sicherlich ist das von uns analysirte Salz identisch mit einem Körper, der schon früher von Cohen [1]) erhalten und als wasserfreies Kaliumcuprothiosulfat beschrieben wurde. Cohen giebt die Formel: $Cu_2S_2O_3$, $2K_2S_2O_3$; er hat nur zwei Kupferbestimmungen ausgeführt, welche 20.65 und 20.02 pCt. Cu ergaben, während wir 17.30 pCt. fanden. Trotz dieser grossen Abweichung zweifeln wir nicht, dass die Substanzen identisch sind, da die Beschreibung Cohen's genau auf unseren Körper passt, und wir ein Salz von der Cohen'schen Formel auf dem angegebenen Wege nicht erhalten konnten.

Dass der Körper eine Cupri- und nicht, wie Cohen angiebt, eine Cupro-Verbindung ist, dafür spricht sein Verhalten gegen Reagentien. Versetzt man die wässrige Lösung mit Natronlauge, so bleibt sie klar und farblos oder trübt sich doch nur ganz schwach, während sämmtliche Cuprodoppelthiosulfate von Natronlauge unter Bildung eines dichten Niederschlages von Kupferoxydul zersetzt wurden. Wurde der Körper in festem Zustande mit concentrirter Natronlauge digerirt, so bildete sich nach kurzer Zeit schwarzes Kupferoxyd, während die Cuprosalze unter derselben Bedingung natürlich Oxydul geben. Beweisend jedoch ist das Verhalten des Körpers gegen Ferrocyankalium. Er reagirt damit genau wie Cuprisalze; der Niederschlag ist das bekannte rothbraune Ferrocyankupfer. Die analogen Cuproverbindun-

[1]) Journ. Chem. Soc. [1887], 51, 38.

gen geben einen hellrosa gefärbten Niederschlag von Cuproferrocyanid, der mit Salzsäure nach einiger Zeit weiss wird und mit der Cupriverbindung garnicht zu verwechseln ist. Diese Reaction spricht mehr, als alle anderen für die Richtigkeit unserer Analysen, die übrigens unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wurden.

Schwefelwasserstoff zersetzt die Lösung unter Bildung von colloidalem Schwefelkupfer, das manchmal lange mit tiefbrauner Farbe in Lösung bleibt; Zusatz von Säuren und indifferenten Salzen bewirkt Ausscheidung.

Merkwürdig ist das Verhalten gegen Natronlauge; wie schon oben bemerkt, verursacht dieselbe in der Lösung keine Fällung von Kupferoxyd. Auch Ammoniak ruft zunächst nicht die bekannte Blaufärbung hervor, welche Cuprisalze geben; erst nach minutenlangem Schütteln tritt dieselbe sehr schwach auf. Wir schliessen daraus, dass kein eigentliches Doppelsalz vorliegt — welches natürlich alle Reactionen der Cuprisalze geben müsste — sondern das Kaliumsalz einer complexen Säure, der Cuprithioschwefelsäure, welcher die Formel $Cu<^{S\,.\,SO_3H}_{S\,.\,SO_3H}$ zukommen würde.

## 2. Kaliumcuprothiosulfat.

Vermischt man Lösungen von 10 g Kupfersulfat und 15—20 g Kaliumthiosulfat und verdünnt auf ca. 200 ccm, so nimmt die Lösung eine ziemlich intensiv gelbe Farbe an, und es scheidet sich sehr bald ein in schönen gelben Prismen krystallisirtes Doppelsalz aus, welches das Kupfer in der Cuproform enthält und die Zusammensetzung $Cu_2S_2O_3$, $2K_2S_2O_3 + 2H_2O$ besitzt. Die Analyse ergab:

$2K_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3 + 2H_2O$. Ber. Cu 19.40, K 23.81, S 29.31, $H_2O$ 5.49.
Gef. » 19.35, » 23.75, » 29.36, » 5.42.

Die Wasserbestimmung wurde direct durch Verglühen der Substanz mit Bleichromat im Verbrennungsrohr ausgeführt.

Dieses Salz ist in warmem Wasser leicht löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren; der aus reinem Wasser ausfallende Körper besitzt indessen andere Krystallform und anderen Wassergehalt als die aus der Thiosulfatlösung sich bildenden Niederschläge; er ist ein Tetrahydrat. Man erhält nicht die regelmässig ausgebildeten Prismen, sondern Körnchen, deren Verhalten im polarisirten Lichte beweist, dass sie aus feinen, radial zusammengewachsenen Nädelchen bestehen. Die Analyse dieser Verbindung ergab Folgendes:

$2K_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3 + 4H_2O$. Ber. Cu 18.38, K 22.57, S 27.79, $H_2O$ 10.42.
Gef. » 18.39, » 22.60, » 27.85, » 10.38.

Die beiden Hydrate geben natürlich identische Lösungen, und zwar sind die Flüssigkeiten ziemlich intensiv gelb gefärbt. Sie geben alle Reactionen der Cuprosalze, mit Natronlauge Oxydul und mit Blutlaugensalz weisses Cuproferrocyanid, sind wirkliche Doppelsalze und chemisch völlig verschieden von dem beschriebenen Cuprisalz. Cohen hielt dies für das Anhydrid der Cuprosalze, was auch schon deshalb nicht möglich ist, weil dann die Lösung des weissen Anhydrids gelb sein müsste und beim Krystallisiren das Tetrahydrat liefern müsste.

Dies Cuprosalz hat Cohen ebenfalls beschrieben, indessen wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Hydrate analysirt; er giebt die Formel $2K_2S_2O_3$, $Cu_2S_2O_3 + 3H_2O$.

In der That erhält man ein Gemenge von Tetra- und Di-Hydrat, wenn der Körper aus etwas verdünnteren Thiosulfatlösungen hergestellt wird, als oben angegeben. Ein drittes Cuprosalz haben wir nie erhalten, trotzdem eine ganze Reihe von Krystallisationsversuchen angestellt wurde. Uebrigens stimmen die Analysen von Cohen auch nicht besonders gut mit seiner Formel; er fand nämlich ca. 1 pCt Cu mehr und 1 pCt. S weniger, als berechnet.

Rammelsberg will zwei Salze von der Formel $Cu_2S_2O_3$, $K_2S_2O_3 + 2H_2O$ und $Cu_2S_2O_3$, $3K_2S_2O_3 + 3H_2O$ erhalten haben; das erstere soll gelb, das zweite weiss sein. Das ist schon an sich recht unwahrscheinlich; wir haben Salze dieser Zusammensetzung niemals beobachtet, sondern in Uebereinstimmung mit Cohen nur solche Cuproverbindungen herstellen können, die Kalium und Kupfer im Verhältniss 2 : 1 enthielten.

Beim Kalium liegen die Verhältnisse also sehr einfach: Wir haben ein weisses Cupri- und ein gelbes Cupro-Salz, von letzterem zwei Hydrate. Hier können also keine Mischkrystalle entstehen, und dies steht im Einklange mit den sonstigen Erfahrungen: Kaliumsalze sind nicht isomorph mit Cupro- und Silber-Salzen. Wohl aber die Natriumsalze, und daher der Wechsel in der Zusammensetzung bei den Natriumcuprodoppelsalzen, die Constanz bei den Kaliumsalzen.

## 283. Ferd. Tiemann: Ueber die Semicarbazone des α-Jonons.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die bei der Wechselwirkung von Semicarbazid mit Aldehyden und Ketonen entstehenden Semicarbazone sind meist vortrefflich krystallisirende Verbindungen; sie dürfen gleichwohl für die Zwecke des chemischen Nachweises nur mit Vorsicht verwendet werden, weil ein und derselbe Aldehyd, bezw. ein und dasselbe Keton oft mehrere isomere, verschieden krystallisirende und verschieden schmelzende Semicarbazone liefert. Die einschlägigen Verhältnisse habe ich vor einigen Monaten für das Citral[1]) und das Pseudojonon[2]) ausführlich erörtert.

Von den verschiedenen Modificationen, in denen das Semicarbazon ein und desselben Aldehyds oder Ketons auftritt, sind für den analytischen Nachweis nur diejenigen von Interesse, welche sich unter scharf gekennzeichneten Versuchsbedingungen darstellen und unschwer isoliren lassen.

Die Semicarbazone des Citrals sind z. B. als Mittel zur Charakterisirung dieses Aldehyds von nur geringem Werth, weil sich aus dem Gemisch von Citralsemicarbazonen nur schwierig ein einheitliches Individuum abscheiden lässt. Dagegen kommt den Semicarbazonen des Pseudojonons in diagnostischer Beziehung eine gewisse Bedeutung zu, weil daraus durch drei- bis vier-maliges Umkrystallisiren die bei 140—142° schmelzende Modification unschwer gewonnen werden kann.

Pseudojonon geht unter der Einwirkung von Säuren in Jonon über. Die beiden Spielarten des Jonons, α- und β-Jonon[3]), entstehen dabei neben einander, aber in abweichenden Mengenverhältnissen, je nach der chemischen Natur und Concentration der zur Invertirung angewandten Säuren, der Dauer der Einwirkung u. s. f.

Aeusserst charakteristisch für β-Jonon ist das bei 148° schmelzende β-Jononsemicarbazon. Dasselbe ist vor den Semicarbazonen des α-Jonons durch leichtere Krystallisirbarkeit und geringere Löslichkeit in Alkohol ausgezeichnet. Man kann sich, wie ich schon früher erläutert habe[4]), dieser Verbindung bedienen, um das β-Jonon vom α-Jonon zu trennen, bezw. um β-Jonon im gewöhnlichen Jonon nachzuweisen. Diese Trennung habe ich nunmehr im grösseren Maassstabe ausgeführt und komme darauf zurück, um die früheren Angaben durch einige neuerdings gemachte, die Bildung von Semicarbazonen aus α-Jonon weiter kennzeichnende Beobachtungen zu ergänzen.

---

[1]) Diese Berichte **31**, 821.
[2]) Diese Berichte **31**, 843.
[3]) Diese Berichte **31**, 867.
[4]) Diese Berichte **31**, 875.

Das Product der durch Säuren bewirkten Invertirung des Pseudojonons enthält neben α- und β-Jonon immer unverändertes Pseudojonon. Will man aus diesem Gemenge das β-Jonon in Form seines bei 148° schmelzenden Semicarbazons gewinnen, so hat man für eine vorherige Abtrennung des Pseudojonons Sorge zu tragen, da die Semicarbazone des α- und β-Jonons äusserst schwierig krystallisiren, so lange ihnen noch irgendwie erhebliche Mengen von Pseudojonon-Semicarbazon anhaften.

Das Pseudojonon wird in dem obigen Gemenge durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zerstört. Das unverändert gebliebene Jonon (aus den beiden Spielarten α- und β-Jonon bestehend) reinigt man zweckmässig durch Destillation in einem starken Dampfstrome.

Das von Pseudojonon ausreichend befreite Jonon liefert, in bekannter Weise mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat behandelt, ein öliges, nach einiger Zeit krystallisirendes Gemenge von Semicarbazonen des α- und β-Jonons. Löst man dieses Gemenge in Benzol und fügt Ligroïn bis zur Trübung hinzu, so scheiden sich weisse, um 108° schmelzende Nadeln ab, welche von Krüger und mir[1]) als Jononsemicarbazon beschrieben worden sind.

Wenn man das aus der Ligroïnlösung erhaltene Gemenge von Semicarbazonen mehrfach aus reinem Alkohol umkrystallisirt, so scheidet sich das bei 148° schmelzende β-Jononsemicarbazon in Krystallen ab, während in der Mutterlauge ein Gemisch von α- und β-Jononsemicarbazonen gelöst zurückbleibt.

Aus dieser Darlegung erhellt, dass man aus dem Gemenge krystallisirter α- und β-Jononsemicarbazone, wie es aus pseudojononfreiem gewöhnlichem Jonon gewonnen wird, weit zweckmässiger das leicht erhältliche, bei 148° schmelzende β-Jononsemicarbazon, als das schwieriger abscheidbare, bei 108° schmelzende Gemisch von Jononsemicarbazonen darstellt, wenn es sich darum handelt, Jonon mittels seiner Semicarbazone zu charakterisiren.

Die von dem krystallisirten, bei 148° schmelzenden β-Jononsemicarbazon abgesaugten Mutterlaugen werden, wie früher dargelegt wurde, auf α-Jonon weiter verarbeitet, indem man die darin enthaltenen Semicarbazone mittels Schwefelsäure zerlegt, aus dem gewonnenen, an α-Jonon reichen Jonon das bei 88—89° schmelzende α-Jononoxim darstellt und aus diesem krystallisirten Derivat reines α-Jonon abscheidet.

Reines α-Jonon, in bekannter Weise mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat behandelt, liefert das »diese Berichte 31, 876« beschriebene Semicarbazon, welches nach dem Umkrystallisiren aus viel

[1]) Diese Berichte 28, 1754.

siedendem Ligroïn oder aus Benzol und Ligroïn zunächst bei 107—108° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt steigt aber, wie ich neuerdings gefunden habe, in sehr bemerkenswerther Weise, wenn man die Verbindung einige Male aus verdünntem, etwa 60-procentigem Alkohol umkrystallisirt bezw. eine Lösung des Körpers in stärkerem Alkohol wiederholt mit Wasser fällt. Der Schmelzpunkt des so behandelten Semicarbazons wird schliesslich bei 137—138° constant.

$C_{14}H_{23}N_3O$. Ber. C 67.47, H 9.24.
Gef. » 67.32, » 9.86.

Alkoholische Schwefelsäure setzte aus dem auf obige Weise dargestellten, bei 137—138° schmelzenden Semicarbazon reines α-Jonon in Freiheit, welches unter 18 mm Druck glatt bei 135° siedete, bei 20° ein Volumgewicht von 0.931 und einen Brechungsindex von 1.49922 zeigte, mit *p*-Bromphenylhydrazin das bei 142—143° schmelzende α-Jonon-*p*-bromphenylhydrazon und mit Hydroxylamin sofort das krystallisirte, bei 88—89° schmelzende α-Jononoxim gab.

Das aus reinem α-Jonon dargestellte, nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn, bezw. Benzol und Ligroïn um 108° schmelzende Semicarbazon verhält sich bei der Zerlegung mit alkoholischer Schwefelsäure genau ebenso wie das bei 137—138° schmelzende Semicarbazon. Das α-Jonon bildet also, ebenso wie das Pseudojonon, mehrere isomere Semicarbazone, von denen die bei 137—138° schmelzende Modification die stabilste und am leichtesten zu isolirende ist. Ausser dieser giebt es noch mindestens eine niedriger schmelzende Form des α-Jononsemicarbazons. Ob aber das bei 107—108° schmelzende Präparat ein einheitliches Individuum darstellt oder noch aus mehreren Modificationen besteht, wird durch die bisher angestellten Versuche nicht entschieden. Die beständige, hoch schmelzende Form und nicht die veränderliche, niedriger schmelzende Modification des α-Jononsemicarbazons wird man zweckmässig aufsuchen, wenn es sich darum handelt, das α-Jonon als Semicarbazon zu charakterisiren. Allerdings muss man bei der Darstellung des bei 137—138° schmelzenden Semicarbazons von reinem α-Jonon ausgehen. Aus dem beide Jononspielarten enthaltenden, gewöhnlichen Jonon lässt sich die bei 137—138° schmelzende Modification des α-Jononsemicarbazons nicht in einfacher Weise abscheiden; daraus ist leicht und sicher nur das stabile, bei 148° schmelzende β-Jononsemicarbazon zu isoliren, welches sich vor den Semicarbazonen des α-Jonons durch geringere Löslichkeit in Alkohol auszeichnet.

Die aus dem gewöhnlichen Jonon auf bekanntem Wege erhältlichen, niedrig schmelzenden Semicarbazone, welche zumal aus einer Modification des α-Jononsemicarbazons bestehen, eignen sich, weil sie beim Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln ihren Schmelzpunkt stetig ändern, nicht zum analytischen Nachweis des Jonons. Möglicherweise ist in diesen aus gewöhnlichem Jonon gewonnenen

Semicarbazonen auch eine niedrig schmelzende Modification des β-Jononsemicarbazons enthalten, welche sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in das bei 148° schmelzende β-Jononsemicarbazon umlagert. Darauf deutet wenigstens die mehrfach constatirte Thatsache hin, dass die aus gewöhnlichem Jonon bereiteten, niedrig schmelzenden Semicarbazone immer gewisse Mengen des bei 148° schmelzenden β-Jononsemicarbazons liefern, wenn man sie ausreichend oft aus Alkohol umkrystallisirt. Die niedrig schmelzenden, aus reinem α-Jonon dargestellten Semicarbazone geben bei gleicher Behandlung nur das bei 137—138° schmelzende α-Jononsemicarbazon. Allem Anschein nach findet bei dem Umkrystallisiren nicht nur die Abtrennung, sondern auch die Umlagerung niedrig schmelzender Modificationen des α- und β-Jonons in höher schmelzende, stabilere Modificationen statt; der Uebergang von Semicarbazonen des α-Jonons in solche des β-Jonons ist aber unter diesen Bedingungen niemals beobachtet worden.

## 284. Richard Meyer und Leo Friedland: Studien in der Phtaleïngruppe.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Vor etwa sechs Jahren sind im hiesigen Laboratorium Versuche gemacht worden, um das Fluoran durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren womöglich in Fluoresceïn überzuführen und dieses so als ein Dioxyfluoran zu charakterisiren. Die Versuche wurden damals aufgegeben, weil der Zweck inzwischen auf andere Weise erreicht worden war[1]). Es wurde aber bei dieser Gelegenheit die Beobachtung gemacht, dass ein durch Nitrirung des Fluorans erhaltenes Product sich in Alkali mit rothgelber Farbe löst, und es schien nicht ohne Interesse, den Körper, welcher diese Reaction veranlasst, näher kennen zu lernen.

Bekanntlich sind in einzelnen Fällen ähnliche Reactionen an Nitrokörpern beobachtet worden. So färbt sich Trinitrobenzol, mit Alkali übergossen, blutroth, seine alkoholische Lösung giebt mit einem Tropfen Alkali eine sehr intensive Rothfärbung[2]); die analoge Farbenreaction des gewöhnlichen Dinitrobenzols beruht auf einem Gehalte an Dinitrothiophen, und kommt dem reinen Dinitrobenzol nicht zu[3]). Dagegen zeigen Dinitro- und Trinitro-Benzoësäure

[1]) R. Meyer und H. Hoffmeyer, diese Berichte 25, 1385.

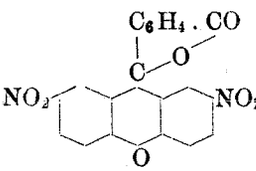
[2]) V. Meyer, diese Berichte 27, 3157 (vergl. auch P. Hepp, Ann. d. Chem. 215, 347).

[3]) V. Meyer und O. Stadler, diese Berichte 17, 2778.

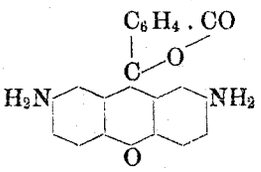
gleichfalls mit Alkalien überraschende Farbenreactionen (l. c.) — Ferner löst sich das durch directe Nitrirung aus dem Cumarin entstehende 5-Nitrocumarin in Alkali mit rothgelber Farbe[1]), und es mögen in der Literatur wohl noch manche ähnliche Beobachtungen zerstreut sein.

Die nähere Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf Fluoran führte nun zu dem Ergebnisse, dass dieselbe, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Producte liefert; und zwar wurde bisher ein Dinitro-, ein Trinitro- und ein Pentanitro-Fluoran erhalten. Besonders die beiden letzteren erwiesen sich als Träger der früher schon constatirten Farbenreactionen bei Einwirkung von Alkali.

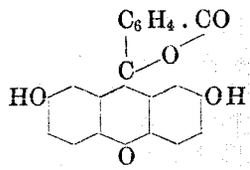
Das Dinitrofluoran konnte durch Reduction in das entsprechende Diamidofluoran übergeführt werden, welches eine schön krystallisirende Base darstellt. Diese lässt sich diazotiren und geht durch Elimination der Amidogruppen wieder in Fluoran über; werden dagegen die Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt, so erhält man Hydrochinonphtaleïn:



2.7-Dinitrofluoran[2]).



2.7-Diamidofluoran.



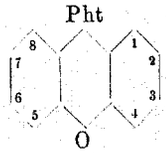
2.7-Dioxyfluoran, Hydrochinonphtaleïn.

Durch diese Bildung ist das Hydrochinonphtaleïn bestimmt als ein Dioxyfluoran charakterisirt, und damit der letzte Zweifel an seiner Constitution beseitigt. Von dem isomeren Fluoresceïn unterscheidet es sich lediglich durch die Stellung der Hydroxylgruppen, und diese allein bedingt die grosse Verschiedenheit beider Körper bezüglich der Färbung und der Fluorescenz.

Dass bei der Nitrirung des Fluorans zwei Nitrogruppen in die Metastellung zum Phtalsäurereste treten, ist einigermaassen überraschend, da aus dem Diphenylphtalid unter entsprechenden Um-

[1]) Z. Delalande, Ann. d. Chem. 45, 337; H. Bleibtreu, ibid. 59, 192.

[2]) Die obige Bezifferung ist der in der Xanthongruppe üblichen entsprechend:



Nach derselben wird Fluoresceïn 3.6-Dioxyfluoran etc.

ständen als Hauptproduct die *p*-Dinitroverbindung entsteht, welche durch Amidiren und Diazotiren zum Phenolphtaleïn führt[1]). Diese Erfahrung zeigt, dass der Pyronsauerstoff bei der Nitrirung stärker orientirend wirkt, als der Phtalsäurerest: die Nitrogruppen treten zu ihm in Parastellung wie zu einem Phenolhydroxyl. — Uebrigens entsteht, wie schon Baeyer beobachtete, bei der Nitrirung des Diphenylphtalids in kleiner Menge eine isomere Dinitroverbindung, welche uns interessirte, weil sie möglicherweise zu einem isomeren Phenolphtaleïn führen konnte. Wir haben deshalb auch die Nitrirung des Diphenylphtalids ausgeführt, erhielten aber den zweiten Körper nur in so geringer Menge, dass es uns bisher nicht möglich gewesen ist, ihn näher zu untersuchen[2]).

### 2.7-Dinitrofluoran, $C_{20}H_{10}O_3(NO_2)_2$.

5 g Fluoran wurden nach und nach in 50 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen, dann auf dem Wasserbade bis zum Eintreten einer energischeren Reaction erwärmt. Vom Wasserbade entfernt und längere Zeit sich selbst überlassen, schied die Flüssigkeit nach 5—6 Stunden prismatische Krystalle ab. Dieselben wurden nach 2—3 Tagen von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol ausgewaschen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig wurde der Körper in grossen, dicken Nadeln von dem constanten Schmelzpunkt 261—264° erhalten.

$C_{20}H_{10}O_3(NO_2)_2$. Ber. C 61.54, H 2.56, N 7.18.
Gef. » 61.86, » 2.73, » 7.30.

Das 2.7-Dinitrofluoran löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz: mässiges Erwärmen bringt keine Veränderung hervor. Wässrige Natronlauge ist ohne Einwirkung; durch Kochen mit mässig concentrirter, alkoholischer Kalilauge entsteht eine hellgelbe Lösung, welche durch Zusatz von Wasser nicht gefällt wird; mit starker alkoholischer Kalilauge gekocht, giebt der Körper eine rothgelbe Lösung, welche sich bald trübt.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 ist unter den obigen Bedingungen ohne Einwirkung auf Fluoran. Dasselbe löst sich darin auf dem Wasserbade, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert wieder ab.

---

[1]) A. Baeyer, Ann. d. Chem. **202**, 66.

[2]) Bei der Darstellung des Diphenylphtalids aus Phtalylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, erhielten wir als Nebenproduct eine gewisse Menge *o*-Benzoylbenzoësäure. Dieselbe verdankt ihren Ursprung der Anwesenheit von Phtalsäureanhydrid in dem angewandten Phtalylchlorid, welches in der That mit Benzol und Aluminiumchlorid die genannte Säure liefert (Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [6] 14, 446).

2.7-Diamidofluoran, $C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$.

4 g Dinitrofluoran wurden nach und nach in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 20 g krystall. Zinnchlorür (Theorie 14 g $SnCl_2 . 2aq$) in 35 g rauchender alkoholischer Salzsäure eingetragen. Es erfolgte eine heftige Reaction, sodass das Gefäss vom Wasserbade entfernt werden musste. Bald schied sich das Zinndoppelsalz der gebildeten Base in Nadeln ab, sodass schliesslich die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Durch Absaugen und Waschen mit rauchender Salzsäure wurde das Doppelsalz von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus der vom gelben Zinnsulfid abfiltrirten Lösung wurde die freie Base durch Natronlauge ausgefällt; der Niederschlag ist zuerst amorph, verwandelt sich aber sehr bald in Nadeln.

Die anfangs farblose Base färbt sich beim Auswaschen und Trocknen röthlich. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde sie in kleinen, glänzenden Prismen oder Tafeln erhalten, welche im polarisirten Lichte sehr lebhafte Farben zeigen. Schmp. 280—282°.

$C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$. Ber. C 72.73, H 4.24, N 8.48.
Gef. » 73.22, » 4.56, » 8.81.

Die Base giebt einige charakteristische Farbenreactionen. In heissem Eisessig löst sie sich mit violetter Farbe, welche beim Erkalten in ein schwaches Rosa übergeht. Concentrirte Schwefelsäure löst kalt mit gelber Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung intensiv kirschroth und zeigt dann nach dem Erkalten schwach gelbe Fluorescenz (am besten in einem Strahlenkegel directen Sonnenlichtes zu beobachten). Die Fluorescenz verschwindet jedesmal beim Erhitzen, um beim Erkalten wieder zu erscheinen. Wird die rothe schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt, so schlägt die Farbe in ein sattes Grün um; übersättigt man dann mit Natronlauge, so wird sie tief violet.

Das farblose Chlorhydrat der Base ist in reinem Wasser sehr leicht, in salzsäurehaltigem Wasser schwerer löslich; aus letzterer Lösung krystallisirt es allmählich in mikroskopischen Warzen, oder in kurzen, dicken, warzenartig gruppirten Nädelchen.

Ausser mit Zinnchlorid giebt die Base auch Doppelsalze mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Goldchlorid. Ersteres fällt aus der salzsauren Lösung der Base langsam in mikroskopischen Nadeln aus, das Platinsalz fast momentan in farblosen oder hellgelben, feinen, mikroskopischen Nädelchen. Fügt man Goldchlorid zu der freie Salzsäure enthaltenden Lösung des Chlorhydrates, so fällt in wenigen Augenblicken das Goldsalz in Form eines gelben, krystallinischen, aus schönen mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlages aus; durch neutrale Lösungen des Chlorhydrates wird dagegen Goldchlorid in der Kälte augenblicklich reducirt, während die salzsaure Lösung die Reduction erst bei Siedehitze bewirkt.

Wird das Diamidofluoran in salzsaurer Lösung diazotirt und die Lösung in kochenden Alkohol gegossen, so resultirt reines Fluoran.

### 2.7-Dioxyfluoran, $C_{20}H_{10}O_3(OH)_2$.
### Hydrochinonphtaleïn.

2 g Diamidofluoran wurden in ca. 150 ccm conc. Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung allmählich 50 ccm einer 2-procentigen Natriumnitritlösung eingetragen, darauf über freier Flamme bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in viel Wasser gegossen, wobei sich ein röthlich brauner, flockiger Niederschlag abschied, welcher abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung wurde längere Zeit mit Thierkohle gekocht und nach dem Filtriren mit Wasser versetzt. Es schied sich zunächst ein amorpher Niederschlag ab, der aber nach längerem Stehen krystallinisch wurde. Unter dem Mikroskop stellte er sich in kleinen, rhombischen, fast quadratischen Tafeln dar. Etwas grössere prismatische Krystalle erhält man, wenn man die wässrig-alkoholische Lösung kocht, bis der Alkohol verjagt ist, und dann erkalten lässt.

$C_{20}H_{10}O_3(OH)_2$. Ber. C 72.29, H 3.61.
Gef. » 72.73, » 3.62.

Die Eigenschaften des Körpers stimmen in allen Stücken vollkommen mit denen des synthetischen Hydrochinonphtaleïns überein. Schmp. 225—227°. Hydrochinonphtaleïn, auf gewöhnliche Weise dargestellt, zeigte unter denselben Umständen ganz die oben beschriebenen Krystallisationserscheinungen. (Aus concentrirterer Lösung in verdünntem Alkohol krystallisirt es dagegen in feinen, langen Nadeln.) In Alkali löst sich das aus Fluoran erhaltene Product mit der für Hydrochinonphtaleïn charakteristischen violetten Farbe, welche bei längerem Stehen oder beim Erhitzen allmählich verschwindet.

### Trinitrofluoran, $C_{20}H_9O_3(NO_2)_3$.

2 g Fluoran wurden in 5 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung allmählich in eine auf 0° gehaltene Mischung von 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 eingetragen. Gasentwickelung wurde dabei nicht beobachtet. Nachdem das Reactionsproduct noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde es in Wasser gegossen, der entstehende flockige Niederschlag gewaschen, getrocknet und in heissem Eisessig gelöst. Auf Zusatz von Wasser schied sich darauf der Körper in Nadeln ab. Durch Wiederholen der Operation erhielt man ihn rein; er zeigte den constanten Schmelzpunkt 250°.

$C_{20}H_9O_3(NO_2)_3$. Ber. C 55.17, H 2.07, N 9.65.
Gef. » 55.12, 54.97, » 2.48, 2.34, » 9.97, 10.13.

Das Trinitrofluoran löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz; beim Erwärmen bis zur schwachen Schwefligsäure-Entwickelung geht die Farbe in dunkel-rothbraun über. Mit alkoholischer Kalilauge giebt es beim Erwärmen eine rothgelbe Lösung, welche durch Wasser, wenigstens sogleich, nicht gefällt wird; die nicht mit Wasser versetzte Lösung trübt sich nach kurzer Zeit.

### Pentanitrofluoran, $C_{20}H_7O_3(NO_2)_5$.

Die Nitrirung wurde hinsichtlich der Mengenverhältnisse genau so ausgeführt, wie beim Trinitrofluoran angegeben ist; doch wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Während des Eintragens der Fluoranlösung in das Nitrirungsgemisch war zunächst keine Veränderung zu bemerken, die Flüssigkeit blieb klar; plötzlich aber begann eine heftige Reaction, und es schied sich ein starker Niederschlag aus. Nachdem die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde sie in Wasser gegossen. Der abfiltrirte, gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde darauf in heissem Nitrobenzol gelöst und Alkohol zugesetzt. Die Lösung wurde dann nochmals bis zum Verschwinden der Trübung erwärmt, worauf sich beim Erkalten das Pentanitrofluoran in rhombischen Blättchen ausschied. Sie wurden noch einige Male in derselben Weise umkrystallisirt und so rein erhalten.

$C_{20}H_7O_3(NO_2)_5$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C 45.71, | H 1.33, | N 13.33. |
| Gef. | » 45.87, 45.87, 45.98, | » 1.70, 1.78, 1.44, | » 13.68, 13.17, 13.41. |

In heissem Eisessig gelöst und mit Wasser versetzt, krystallisirt das Pentanitrofluoran in sternförmig gruppirten Nadeln; aus heissem Aceton wird es durch Wasser in spiessigen Nadeln gefällt. Bis 335° schmilzt es nicht.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst es kaum; bei mässigem Erwärmen entsteht eine fast farblose, nicht fluorescirende Lösung, welche bei stärkerem Erhitzen bis zur Schwefligsäure-Entwickelung rothbraun wird. Gegen alkoholische Kalilauge verhält sich der Körper wie Trinitrofluoran.

Braunschweig. Techn. Hochschule. Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

## 285. P. Jannasch und E. Kölitz: Darstellung von Dimethoxydiphenyl.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Obige, schön krystallisirende Verbindung wurde von uns durch Behandlung von *o*-Jodanisol mit Natrium erhalten.

Das uns zur Verfügung stehende, äusserst reine Anisidin siedete genau bei 216°, das daraus in fast theoretischer Ausbeute nach der Sandmeyer'schen Reaction hergestellte *o*-Jodanisol constant bei 238°. Das spec. Gewicht des letzteren betrug = 1.445.

### Darstellung des Dimethoxydiphenyls.

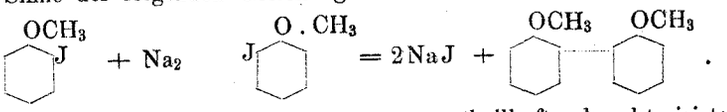
25 g *o*-Jodanisol in Xylollösung (50—60 ccm) werden mit 3 g Natrium in Drahtform zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Schon hierbei war eine Einwirkung des Natriums auf das Jodid deutlich zu erkennen. Nun erhitzte man das Reactionsgemisch am Rückflusskühler 7—8 Stunden in einem Paraffinbade auf 180—200°. Das Xylol wurde alsdann abdestillirt und der höher siedende Antheil für sich aufgefangen. Die letzten Reste des hochsiedenden Körpers wurden mit einer 20 cm langen und 15 mm breiten Bunsenflamme abzudestilliren versucht, was aber bei der ziemlichen Grösse der zur Umsetzung zu verwendenden Rundkolben nur schlecht gelingt. Da wir später die entstandene Verbindung in heissem Xylol leicht löslich fanden, so zertrümmerten wir von da ab die benutzten Kolben, nachdem vorher möglichst abdestillirt worden war, in einem grossen Porzellanmörser, extrahirten alles wiederholt mit Xylol gut aus und gossen heiss ab und zwar nur durch einen weitlöcherigen grösseren Platinconus mit Zuhülfenahme der Saugpumpe.

Nach Abdestilliren des Xylols stieg von 170° an das Thermometer rasch und continuirlich bis auf 320°, bei welcher Temperatur die letzten Reste bis auf geringe harzige Massen überdestillirten. Aus diesem Theile der Fraction scheiden sich sofort beim Erkalten reichliche Mengen Krystalle aus, die wir auf einem Saugfilter sammelten, mit kaltem Alkohol auswuschen und später auch aus Alkohol umkrystallisirten. Man erhält dabei lange, säulenförmige, derbe, weisse Prismen, welche bei 155° schmelzen. Ihr Siedepunkt liegt bei 299.5—301°.

I. 0.201 g Sbst.: 0.5795 g $CO_2$, 0.118 g $H_2O$: 78.63 pCt. C (Theorie 78.50 pCt.) und 6.52 pCt. H (Theorie 6.54 pCt.).

II. 0.1275 g Sbst.: 0.3680 g $CO_2$ = 78.71 pCt. C (Theorie 78.50 pCt.) und 0.0785 g $H_2O$ = 6.75 pCt. H (Theorie 6.54 pCt.)

Darnach war die Einwirkung des Natriums auf das *o*-Jodanisol im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Ueber die Derivate unseres, so vortheilhaft charakterisirten Dimethoxydiphenyls werden wir in einer zweiten Mittheilung eingehender berichten.

---

## 286. Edgar Wedekind und Leo Stauwe: Ueber die Fernwirkung von Substituenten auf den Ringschluss zu Tetrazoliumbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Wedekind.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen, besonders von Victor Meyer, C. A. Bischoff[1]) und deren Schülern, ist festgestellt worden, dass sowohl die Veresterung, als auch die Verkettung im eigentlichen Sinne, zuweilen im hohen Grade beeinflusst wird: einerseits durch die Zahl und Vertheilung der an der Verkettung theilnehmenden Kohlenstoffatome, andererseits durch die Art und Stellung etwa vorhandener Substituenten im Benzolkern.

Da bei dieser Art von Combinationen stets zwei Moleküle zu einem neuen Product zusammentreten, dessen Ausbeuten von den eben genannten Factoren abhängen, so war es von Interesse, zu erfahren, wie sich die Verhältnisse bei der Verkettung innerhalb eines Moleküls, d. h. bei der Ringschliessung, gestalten. Es war denkbar, dass die genannten Einflüsse sich hier noch stärker fühlbar machen würden, weil die Verkettungsstellen im Ausgangsmaterial einander räumlich näher sein müssen, als bei zwei künstlich zusammengebrachten Componenten. Es war daher auch nicht unwahrscheinlich, dass die Verkettungsstellen leichter innerhalb des Bereiches der Schwingungsbahnen der Substituenten kommen würden.

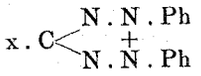
Die für unsere Versuche zunächst in Arbeit genommenen Formazylverbindungen bieten bei dem Ringschluss zu Tetrazoliumbasen ein Beispiel für Verkettung von Stickstoff zu Stickstoff innerhalb eines Moleküls. Bei der Zersetzlichkeit der zuerst genannten Verbindungen stiessen wir zunächst auf Schwierigkeiten, eine Methode zur quantitativen Bestimmung des oxydirten bezw. unoxydirten Materials

[1]) Vergl. u. a. diese Berichte 30, 2773, 2303, 2464, 2466, 2760, 2764 u. s. w.

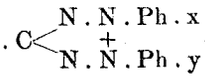
zu finden, machten dabei aber die interessante Beobachtung, dass der Einfluss von manchen Substituenten am Formylkohlenstoffatom[1]) relativ viel grösser ist, als derjenige der entsprechenden wahren Benzolsubstituenten. Ausserdem ist der graduelle Unterschied der Substituenten unter einander in ersterem Falle bedeutend grösser, als in letzterem.

Diese, bereits von dem Einen[2]) von uns in einer früheren Mittheilung kurz angedeutete Thatsache lässt sich durch folgendes Schema illustriren:

Der Einfluss von x in dem System



ist grösser als der Einfluss[3]) von x und y in dem System



Dieser als Fernwirkung zu bezeichnende Einfluss ist um so auffallender, als die betreffenden Radicale der Ringschlussstelle ferner zu stehen scheinen, als die Benzolsubstituenten.

Auf Grund dieser Beobachtung wurden mit Hülfe der bisher bekannten Formazylverbindungen folgende Radicale in Bezug auf ihre Wirkung verglichen:

$H$, $CH_3$, $COOH$, $COOC_2H_5$, $C_6H_5$, $N:N.C_6H_5$, $CO.CH_3$, $CO.C_6H_5$ und $CN$.

Vorläufig ununtersucht blieben die Substituenten $NO_2$, $CO.COOH$ und $COOCH_3$, darstellend die Verbindungen: Nitroformazyl, Formazylglyoxalsäure, Formazylameisensäuremethylester.

Unter Zugrundelegung der vergleichenden Versuche stellte sich nun folgende Reihenfolge mit steigender Beeinflussung, also mit abnehmenden Ausbeuten, heraus:

$CN$, $C_6H_5$, $COOC_2H_5$, $C_6H_5.CO$, $N:N.C_6H_5$, $CH_3.CO$, $CH_3$, $COOH$, $H$.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Radicalen sind so gross, dass diese Reihenfolge definitiv festgelegt werden konnte, selbst mit Rücksicht auf die bei diesen schwierigen, quantitativen Experimenten unvermeidlichen Versuchsfehler, die stets innerhalb der Grenzen

[1]) So nennen wir das eine Kohlenstoffatom des Formazyl- bezw. Tetrazolium-Skeletts.

[2]) E. Wedekind, diese Berichte 30, 2993.

[3]) Eine Ausnahme bildet der Benzolsubstituent $NO_2$ in der Orthostellung. x kann sein H, COOH, $CH_3$, $CH_3.CO$. Die freie Valenz am Kohlenstoff im zweiten System ist durch das indifferente Phenyl besetzt.

der Differenzen lagen. Folgende Tabelle giebt die Oxydationscoëfficienten in Procenten[1]):

| | | | |
|---|---|---|---|
| CN . . . . . | 101 pCt. | $CH_3.CO$ . . . | 37.6 pCt. |
| $C_6H_5$ . . . . . | 87.6 » | $CH_3$ . . . . . | 32.3 » |
| $COOC_2H_5$ . . . | 66.7 » | COOH . . . . | 26.5 » |
| $C_6H_5.CO$ . . . | 57.4 » | H . . . . . | 20 » |
| $C_6H_5.N:N$ . . . | 47.1 » | | |

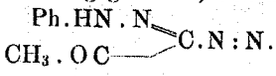
Die angegebene dynamische Scala lässt sich mit theoretischen Betrachtungen in Einklang bringen: das niedrigste Glied ist der Wasserstoff, dasjenige Element, dem man die lebhaftesten Schwingungen zuschreiben kann, wie u. A. aus der Kekulé'schen Oscillationstheorie für das Nichtvorhandensein zweier Orthobenzolabkömmlinge, ferner aus der Identität der Muttersubstanzen von isomeren Derivaten einiger Stickstoffkohlenwasserstoffe, wie Triazol[2]) und Tetrazol[2]), hervorgeht.

Auch in unserem Falle bilden diese starken Schwingungen wohl das Hinderniss für die Annäherung des Sauerstoffs und damit für die innere Verkettung.

In zweiter letzter Linie steht die Gruppe COOH, deren auffallend niedriger Platz noch mit einiger Reserve zu geben ist, da die Löslichkeitsverhältnisse des Oxydationsproductes sich von denen der übrigen unterscheiden (Differenz: 6.5).

Durch den Ersatz des Wasserstoffs im Carboxyl durch Aethyl steigt der Coëffizient um 40 pCt., eine Erscheinung, die jedenfalls auch mit der Fixirung des leicht beweglichen Wasserstoffs zusammenhängt.

Die nächste Stelle nach dem Carboxyl nimmt das bereits etwas weniger bewegliche, aber offenbar noch ziemlich weite Schwingungsbahnen besitzende Methyl ein, welches sich vom Wasserstoff durch eine Verbesserung der Ausbeute um etwa 12 pCt. unterscheidet. Schiebt man zwischen den Formylkohlenstoff und Methyl eine Carbonylgruppe ein, so steigt der Coëfficient um etwa 5 pCt.; dies erklärt sich vielleicht dadurch, dass der Sauerstoff die Wasserstoffatome des Methyls theilweise in Schach hält, seinerseits aber wieder hindernd wirkt, da er durch die Anziehung auf das Imidwasserstoffatom letzteres sammt dem Hydrazonrest aus der Ringschlusssphäre herauszieht, wie sich durch ein bereits früher gegebenes[3]) Schema veranschaulichen lässt:




[1]) Diese Durchschnittszahlen dienen nur zum Vergleich der Substituenten unter den gewählten Bedingungen.

[2]) Vergl. u. A.: Manchot, Inaugural-Dissertation, München 1895, S. 11 und Ann. d. Chem. 279, 188, und E. Wedekind, diese Berichte 29, 1846.

[3]) Diese Berichte 30, 2993.

Das Cycloformazylmethylketon[1]), $CH_3.CO.C\begin{matrix}N.NH.C_6H_4\\ \diagup\!\!\diagdown\\ N:N.C_6H_4\end{matrix}$, erlaubt in Folge der Diphenylbindung eine solche räumliche Trennung nicht und ist dem entsprechend leichter oxydabel.

Ersetzt man das bewegliche Methyl durch den grossen Rest Phenyl unter Bildung der Gruppe $C_6H_5.CO$, so steigt der Coëfficient um etwa 20 pCt., eine Thatsache, die man in Zusammenhang mit der geringen Bewegungsfähigkeit des Benzolkerns — in diesem Falle ist die Gruppe CO im Wesentlichen der hindernde Factor — bringen kann; dies erhellt am deutlichsten daraus, dass durch Elimination von CO aus letztgenannter Verbindung die Ausbeute um nicht weniger als 30 pCt. steigt; demnach besitzt das Phenyl im Formazylbenzol nur einen ziemlich geringen hindernden Einfluss, und somit eine schwache Schwingung.

Schiebt man aber zwischen Formylkohlenstoff und Phenyl zwei neue Glieder ein in Gestalt der Azogruppe, so sinkt der Coëfficient um 40 pCt.

Diese starke Depression erklärt sich vielleicht dadurch, dass die neu eingetretenen Glieder den an ihnen haftenden Benzolkern in ihre Schwingungsbahnen hineinziehen.

Vorläufig schwierig zu deuten bleibt die Stellung des höchsten[2]) Gliedes der Reihe, des Cyans, welches eine quantitative Ausbeute liefert und demnach im Einklang mit unseren früheren Betrachtungen als das schwer beweglichste Radical zu bezeichnen ist. Leider konnte diese Beobachtung in ihren Consequenzen nicht verfolgt werden, da, wie in einer früheren Mittheilung[3]) bereits hervorgehoben, es nicht gelang, die Verwandten des Cyans, die Halogene, an Stelle des ersteren zu bringen.

Da bei sämmtlichen angeführten Verbindungen der Formazylcomplex derselbe ist, so können die markanten Unterschiede nur auf der verschiedenartigen Natur der eingeführten Radicale beruhen, vorausgesetzt, dass der Process überall unter Bildung des normalen Oxydationsproductes verläuft. Für die Substituenten $C_6H_5$, COOH, $COOC_2H_5$, $C_6H_5.N:N$ und H ist dies schon durch die Untersuchungen von von Pechmann und Runge bekannt, für die Radicale CN, $C_6H_5.CO$ und $CH_3.CO$ kürzlich von dem Einen[4]) von uns festgestellt worden. Nur das Formazylmethan[5]) schien den ersten Versuchen nach aus der Reihe herauszufallen, da es mit gasförmiger

[1]) E. Wedekind, Ann. d. Chem. 300, 243.
[2]) Der Unterschied vom Coëfficienten des Wasserstoffs ist 81 pCt.
[3]) Diese Berichte 30, 2995—2996.
[4]) E. Wedekind, diese Berichte 30, 2993 ff. [5]) loc. cit.

salpetriger Säure behandelt, ein hochschmelzendes, anormales Ausweichproduct lieferte. Es zeigte sich aber, dass bei vorsichtiger Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure in der Kälte (diese Reagentien kamen bei allen quantitativen Versuchen in Anwendung) das normale Oxydationsproduct entsteht, dessen salzsaures Salz — Methyldiphenyltetrazoliumchlorid — durch das Chloroplatinat charakterisirt wurde.

Um eine Controlle auch innerhalb des einzelnen quantitativen Versuchs zu haben, wurde versucht, nach Bestimmung des oxydirten Materials auch die correspondirende Menge des unoxydirten zu wägen. Trotz häufigen Bemühens war nur in einigen Fällen Uebereinstimmung zu finden, da viele Formazylkörper, abgesehen von der Zersetzlichkeit, bei Abwesenheit von Wasser in Aether unlösliche Salze bilden. Die Controlle konnte daher nur durch öftere Wiederholung der Bestimmungen geschaffen werden; mit Ausnahme der Wasserstoffverbindung, die nicht dieselbe Beständigkeit besitzt, wie die übrigen, zeigen diese Versuche die erforderliche Uebereinstimmung. Die folgende Tabelle (S. 1751) bezieht sich auf Versuchsreihen von halbstündiger Dauer in der Kälte und auf directe Wägung der getrockneten Oxydationsproducte.

Die ursprüngliche Absicht, den Uebergang der intensiv roth gefärbten Formazylverbindungen und ihrer Substitutionsproducte zu farblosen Ammoniumbasen colorimetrisch zu bestimmen, musste aufgegeben werden, da die Nüance der Färbung, sowie der Löslichkeitsgrad von der Natur der verschiedenen Substituenten abhängt; immerhin konnte schon bei dieser Gelegenheit festgestellt werden, dass, entgegengesetzt unseren anfänglichen Erwartungen (s. o.), der Einfluss von Benzolsubstituenten bei Verkettungen innerhalb eines Moleküls nicht grösser ist, als bei solchen zwischen zwei Molekülen. Es stellte sich sogar heraus, dass bei Vorhandensein nur eines Benzolsubstituenten im Formazylbenzol die Reactionsgeschwindigkeit in den meisten Fällen eine so grosse ist, dass ein Vergleich der graduellen Einflüsse schwierig ist. Man musste deshalb versuchen, durch künstliche Verlangsamung der Reaction etwa vorhandene Unterschiede zur Erscheinung zu bringen. Dies gelang dadurch, dass in den einen *N*-Benzolkern des Formazylbenzols ein für alle vergleichende Versuche gemeinschaftlicher Substituent eingeführt wurde und zwar in den mit II zu bezeichnenden Benzolkern [1]):

$$\text{I. Ph . C}\begin{matrix}\text{N . NH . Ph II}\\ \text{N = N . Ph III}\end{matrix}$$

[1]) Vergl. diese Berichte 31, 474.

Tabelle I.

Versuchstabelle für den Einfluss der Formylkohlenstoffsubstituenten.

Lösungsmittel: Chloroform.

| Substituenten | H | | COOH | | $CH_3$ | | $CH_3 . CO$ | | $C_6H_5 . N : N$ | | $C_6H_5 . CO .$ | | $COOC_2H_5$ | | $C_6H_5$ | | CN | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Angewandte Mg. $^5/_{1000}$ d. Molgew. | 1.12 | 1.12 | 1.34 | 1.34 | 1.19 | 1.19 | 1.33 | 1.33 | 1.64 | 0.82 | 1.64 | 1.64 | 1.48 | 1.48 | 1.5 | — | 1.245 | 1.245 |
| ccm alkohol. HCl | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 0.7 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | — | 1.4 | 1.4 |
| ccm Amylnitrit. | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 0.75 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | — | 1.5 | 1.5 |
| Zeitdauer (Minut.) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 25 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | — | 30 | 30 |
| Oxydirt in g . . . | 0.290 | 0.2290 | 0.403 | 0.400 | 0.446 | 0.434 | 0.599 | 0.571 | 0.8804 | 0.415 | 1.062 | 1.021 | 1.107 | 1.100 | 1.466 | — | 1.463 | 1.445 |
| Oxydirt in pCt. . | 25.89 | 20.44 | 30.08 | 29.85 | 37.48 | 36.47 | 42 03 | 42.93 | 53.09 | 50.60 | 64.75 | 62.25 | 74.80 | 74.35 | 97.06 | — | 116 | 115 |
| Oxydationsproduct umgerechnet auf Formazylverbindung pCt. . . | 22.43 | 17.67 | 26.71 | 26.34 | 32.73 | 31.98 | 37.21 | 38.14 | 48.57 | 45.73 | 58.59 | 56.3 | 66.99 | 66.55 | 87.65 | — | 102.8 | 101.1 |

Dieser Verlangsamungscoëfficient war die Gruppe COOH; die Darstellung solcher bisubstituirter Formazylbenzole gelang durch Einwirkung verschiedenartig substituirter Diazoniumchloride auf *m*-Benzylidenhydrazonbenzoësäure [1]):

$$C_6H_5 . CH : N . NH . C_6H_4 . COOH + Cl . N_2 . C_6H_4X$$
$$= C_6H_5 . C\begin{matrix}N . NH . C_6H_4 . COOH \\ \diagup\!\!\diagdown \\ N : N . C_6H_4X\end{matrix} + HCl.$$

Beim Studium des Einflusses der Benzolsubstituenten waren hauptsächlich von Interesse die Gruppen $NO_2$, COOH, COH, $CO . CH_3$ und $SO_3H$, von denen z. Th. durch Vorversuche festgestellt war, dass sie die grösste Hinderung besitzen, während die Substituenten Methyl, Aethyl, Isopropyl, Chlor u. s. w. bei einmaliger Substitution keine messbaren Unterschiede zeigten; die zuerst genannten sind zugleich diejenigen, die im Benzolkern einen neu eintretenden Substituenten in die *m*-Stellung dirigiren. Allen gemeinschaftlich ist der doppelt gebundene Sauerstoff, und in diesem Umstande konnte vielleicht eine Ursache für das besondere Verhalten gefunden werden.

Wegen der Schwierigkeiten zur Darstellung der erforderlichen Materialien mussten wir uns vorläufig auf die drei Nitraniline und die drei Carbaniline beschränken. Da alle Vergleichsobjecte im Benzolkern II den gemeinschaftlichen Verlangsamungscoëfficienten COOH besitzen, so wurde ihnen eine Substanz zu Grunde gelegt, die Wasserstoff an Stelle der zu vergleichenden Substituenten trägt; dies ist Formazylbenzol-*m*-II-carbonsäure,

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}N . NH . C_6H_4 . COOH \\ \diagup\!\!\diagdown \\ N : N . C_6H_5 \boxed{H}\end{matrix} .$$

Ausser $NO_2$ und COOH wurde noch »Chlor in der Ortho-Stellung« hineingezogen, um zu erfahren, ob es auch bei Gegenwart des Verlangsamungscoëfficienten den zu erwartenden geringen Einfluss [2]) besitzt; dies war auch der Fall, denn bei einer Versuchsdauer von 31 Stunden wurden fast 80 pCt. oxydirt.

Der Vergleich der Nitrogruppe in der Ortho-, Meta- und Para-Stellung ergab für *o*-$NO_2$ die bereits häufig festgestellte Thatsache einer ausserordentlich starken Depression: bei 25-stündiger Versuchsdauer wurden etwa 13 pCt. oxydirt, bei 42-stündiger Dauer 22 pCt. Merkwürdig ist, dass für *m*- und *p*-$NO_2$ die sonst bekannte Reihenfolge sich umkehrt, da für *m*-$NO_2$ der Coëfficient sich um 45.9 pCt.

[1]) Die *m*-Verbindung wurde gewählt, weil sie die allein in der Literatur beschriebene war. Die Versuche, *o*-Hydrazinobenzoësäure mit Benzaldehyd zu kuppeln, gaben stets die Hydrazinosäure zurück, sodass die *o*-Verbindung kein Hydrazon zu bilden scheint: wiederum ein Einfluss der *o*-Stellung.

[2]) Da Chlor und ebenso die Alkyle nach Para (bezw. Ortho) dirigiren.

bezw. 62.4 pCt. (2 Bestimmungen von verschiedener Versuchsdauer), von Ortho gerechnet, erhebt, für Para hingegen nur um 14.7 bezw. 36 pCt. Die dynamische Scala der Nitrogruppe [1]) ist demnach in aufsteigender Reihenfolge *m*, *p*, *o*. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den von C. A. Bischoff [2]) erhaltenen Resultaten bei Verkettung der Nitraniline mit Bromfettsäureestern, auch hier ist Meta besser als Para.

Da bei den zuletzt genannten Versuchen die Gruppe COOH nicht zum Vergleich herangezogen wurde, so lag es nahe, nunmehr zu untersuchen, ob Carboxyl mehr zur Nitrogruppe oder mehr zu Chlor hinneigt. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen, deuten aber darauf hin, dass COOH ungefähr eine Mittelstellung einnimmt mit einer geringen Neigung nach der Gruppe der Halogene und Alkyle. Die Reihenfolge ist wieder die alte: *p*, *m*, *o*; jedoch stehen sich *m* und *p* ziemlich nahe; die Depression in der Ortho-Stellung ist eine bedeutend geringere, als bei der Nitrogruppe.

Die oben genannten Gruppen COH, $CO \cdot CH_3$ u. s. w. sollen bezüglich ihrer dynamischen Stellung durch Verkettung mit Pikrylchlorid untersucht werden.

Nach den bisherigen Resultaten erscheint es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe [3]) als solche eine Sonderstellung einnimmt; da sie als specifisches Kennzeichen ihrer Constitution zweimal doppelt gebundenen Sauerstoff besitzt, so kann man vielleicht diesen als die Ursache des besonderen Verhaltens bezeichnen. Die folgende Tabelle (S. 1754) enthält die experimentellen Daten für die Substituenten H, *o*-Cl, $NO_2$ und COOH bei Gegenwart des Verlangsamungcoëfficienten *m*-COOH. Die Controlle wurde fast durchgehend durch Bestimmung des unoxydirten Materials bewirkt.

Aus den angeführten Beobachtungen lässt sich jedenfalls folgern, dass der Schwingungsraum um das Formylkohlenstoffatom ein anders gearteter ist, als derjenige, der für die Benzolkohlenstoffsubstituenten in Frage kommt, denn der Einfluss der letzteren ist vergleichsweise gering.

---

[1]) Der Einfluss der $NO_2$-Gruppe ist so gross, dass es gelingt, auch ohne Verlangsamungscoëfficienten messbare Unterschiede zu erhalten; auch hier ergab sich die Reihenfolge *m*, *p*, *o*, nur mit weniger starken Differenzen.

[2]) Diese Berichte 30, 2773.

[3]) Nach den neuesten spectrochemischen Untersuchungen von J. W. Brühl über die Constitution der Salpetersäure und der Nitrogruppe (diese Berichte 31, 1358) kann man auch die Raumerfüllung des Nitroringes $-N<^{O}_{O}>$ als Ursache des dynamischen Einflusses heranziehen. Die Begünstigung der Meta-Stellung wird dadurch aber nicht aufgeklärt.

Tabelle II.

Versuchs-Tabelle für den Einfluss der Benzolsubstituenten $NO_2$ und COOH im Benzolkern III des Formazylbenzols.

| Gemeinschaftlicher Substituent *m*-COOH | H | *o*-Cl | *o*-$NO_2$ | | *m*-$NO_2$ | | *p*-$NO_2$ | | *o*-COOH | *m*-COOH | | *p*-COOH | | Lösung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Angewandte Menge in g | 0.44 | 0.48 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | 0.5 | 0.5 | in 36 ccm Chloroform u. 20—24 ccm Alkohol |
| ccm alkohol. HCl ccm Amylnitrit | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | | 0.4 | 0.4 | |
| Zeitdauer in Std. | 25 | 31 | 25 | 42 | 25 | 42 | 25 | 42 | $28^1/_2$ | $28^1/_2$ | | $28^1/_2$ | | |
| Farbe | | | dunkel | dunkel | ziemlich hell | sehr hell | mittel | dunkel | dunkel | ziemlich hell | | mittel | | |
| Unoxydirtes in g | — | 0.11 | 0.43 | 0.38 | 0.18 | 0.056 | 0.4 | 0.25 | 0.21 | 0.18 | | 0.11 | | |
| Oxydirtes in g | 0.48 | 0.41 | I. 0.07 II. 0.067 | 0.12 | 0.32 | 0.46 | 0.15 | 0.3 | 0.32 | 0.35 | 0.31 | 0.42 | 0.40 | |
| Unoxydirtes in pCt. | — | 22 | 86 | 76 | 36 | 56 | 80 | 50 | 42 | 36 | | 22 | | |
| Oxydirtes in pCt. | — | 82 | 14 | 24 | 64 | 92 | 31.5 | 60 | 64 | 70 | 62 | 84 | 80 | |
| Umgerechnet | 99 | 77.4 | 12.86 | 22.04 | 58.75 | 84.44 | 27.54 | 58.08 | 58.3 | 63.77 | | 76.5 | | |

| | *o*-$NO_2$ | *m*-$NO_2$ | *p*-$NO_2$ | ohne Verlangsamungscoëfficient |
|---|---|---|---|---|
| Angewandte Menge in g | 1.725 | 1.725 | 1.725 | |
| ccm alkohol. HCl ccm Amylnitrit | 1.4<br>1.5 | 1.4<br>1.5 | 1.4<br>1.5 | |
| Oxydirtes in pCt. | 15.76 | 46.44 | 43.13 | |
| Zeitdauer | | 10 Minuten | | |

Bestimmung des unoxydirten Materials durch Vereinigung des Filtrirrückstandes mit dem Aetherextract.

Im Folgenden seien die zur Darstellung von substituirten Formazylbenzolen führenden Versuche kurz beschrieben:

Formazylbenzol-II-*m*-III-*o*(*m*, *p*)-dicarbonsäure,

$$C_6H_5.C\begin{matrix}=N.NH.C_6H_4.COOH\\ -N:N.C_6H_4.COOH\end{matrix}.$$

15 g *m*-Benzylidenhydrazonbenzoësäure werden in Pottaschelösung bei Eiskälte mit einer Diazolösung, bereitet aus 12.9 g ($1^1/_2$ Moleküle) *o*-Aminobenzoësäure, der zweifachen Menge Salzsäure, der vierfachen Menge Wasser und 18.4 g Nitritlösung (1 : 2), langsam versetzt. Es fällt ein hellrother Körper aus, der zunächst durch Lösen in Pottasche und Fällen mit Säuren gereinigt wird. Durch Krystallisation aus Aceton und Wasser erhält man ein hellrothes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 225°, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe löst.

$C_{21}H_{16}N_4O_4$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.51.

Die Einwirkung mit den Diazoderivaten der *m*- und *p*-Aminobenzoësäuren verläuft analog. Die *p*-Dicarbonsäure hat den Schmp. 218° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure ebenfalls fuchsinroth, die *m*-Dicarbonsäure schmilzt bei 214° und löst sich mit etwas dunklerer Farbe.

$C_{21}H_{16}N_4O_4$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.86.

Formazylbenzol-II-*m*-carbonsäure.

$$C_6H_5.C\begin{matrix}=N.NH.C_6H_4.COOH\\ -N:N.C_6H_5\end{matrix}.$$

30 g *m*-Benzylidenhydrazonbenzoësäure werden in einer verdünnten Pottaschelösung (1 : 5) aufgelöst und mit einer aus 11.6 g Anilin, 34.8 g concentrirter Salzsäure und 25.8 g Nitritlösung (1 : 2) bereiteten Diazolösung langsam versetzt. Das schwarz-rothe Reactionsproduct wird gut gewaschen und aus Alkohol in schönen schwarz-rothen Nädelchen erhalten. Schmp. 202°.

$C_{20}H_{16}N_4O_2$. Ber. N 16.28. Gef. N 16.30.

Zur Oxydation werden 5 g in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure versetzt und mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Triphenyl-II-*m*-carbonsäuretetrazoliumchlorid in Wasser gelöst und mit Jodkalium als Jodid gefällt. Letzteres lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol-Aether reinigen. Hellgelbes, etwas lichtempfindliches Pulver vom Schmp. 217°.

Die Darstellung der III-*o*-Chlor-Formazylbenzol-II-*m*-carbonsäure verläuft analog. Das rothbraune Reactionsproduct wird zuerst aus Eisessig und Wasser und darauf aus Aceton umkrystallisirt. Schwarzrothe Nadeln vom Schmp. 217°.

III-Nitro-Formazylbenzol-II-*m*-carbonsäuren,

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\nearrow N . NH . C_6H_4 . COOH \\ \searrow N : N . C_6H_4 . NO_2\end{matrix},$$

werden in ganz ähnlicher Weise, wie die vorstehenden Producte, gewonnen durch Einwirkung der Diazoniumchloride des *o*-, *m*- und *p*-Nitranilins auf *m*-Benzylidenhydrazonbenzoësäure in alkalischer Lösung. Die Reinigung geschieht durch Lösen in Pottasche, Fällen mit Säuren und darauffolgendes Umlösen aus Alkohol und Aceton. Die Körper besitzen eine geringe Krystallisationsfähigkeit und bilden rothe bis rothbraune Pulver.

*m*-Derivat: Schmp. 185°; aus Chloroform-Ligroïn.

$C_{20}H_{15}N_5O_4$. Ber. N 17.99. Gef. N 18.23.

Die einfach substituirten III-Nitroformazylbenzole wurden dargestellt durch Einwirkung der Diazochloride der drei Nitraniline auf eine alkalische Lösung von Benzoylameisensäurephenylhydrazon. Die ohne Weiteres ausfallenden Producte sind nach einmaliger Krystallisation rein: der *o*-Körper krystallisirt aus Aceton in rubinrothen Nadeln vom Schmp. 150°, das *m*-Derivat in Nädelchen vom Schmp. 180°. Die *p*-Verbindung krystallisirt etwas schwieriger aus Methylalkohol und Wasser bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure. Schmp. 165—170°.

Durch die Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure lassen sich die drei Isomeren unterscheiden.

Die Xylyl-, *o*-Tolyl- und Cumidyl-Formazylbenzole werden gewonnen durch Einwirkung der Diazoderivate des *m*-as-Xylidins, *o*-Toluidins und Cumidins auf Benzoylameisensäurephenylhydrazon. Die schön krystallisirenden Körper schmelzen in der angeführten Reihenfolge bei 137°, 154—155° und 173—174°.

Die Sulfogruppe in das Formazylbenzol einzuführen, gelang nicht, da die gebildeten Körper eine allzu grosse Löslichkeit zeigten.

Chloroplatinat des Methyldiphenyltetrazoliumchlorids,

$$CH_3 . C\begin{matrix}\nearrow N . N . C_6H_5 \\ \searrow N : N(Cl) . C_6H_5\end{matrix}.$$

Eine Lösung des salzsauren Salzes des Methyldiphenyltetrazoliumhydroxyds wird erhalten durch Vereinigung der bei den quantitativen Versuchen gewonnenen Oxydationsproducte des Formazylmethans. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wird der Rückstand in Wasser aufgenommen, zur Entfernung überschüssigen Amylnitrits und des Amylalkohols eine Zeit lang gekocht und darauf, da das freie Chlorid nur schwierig krystallisirt, mit Platinchlorid gefällt. Das ausfallende gelblich-weisse Pulver wird, gründlich gewaschen und getrocknet und

nach der früher[1]) für derartige Chloroplatinate angegebenen Weise in Phenol gelöst, mit Alkohol-Aether gefällt und systematisch mit Aether gewaschen.

Gelblich-graues Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Phenol. Schmp. 238—239° unter Zersetzung; von 220° ab fast schwarz gefärbt.

$C_{28}H_{26}N_8PtCl_6$. Ber. N 12.70. Gef. N 12.52, 12.38.

Die starke Depression, die der Formylwasserstoff und die *o*-Nitrogruppe hervorrufen, steht in Uebereinstimmung mit den neuesten Beobachtungen von M. Scholtz[2]) über Verhinderung der Ringschliessung durch Orthosubstituenten.

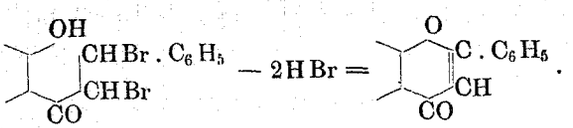
Die Untersuchung wird noch auf die Gruppen $NO_2$, CO.COOH und $COOCH_3$ als Substituenten am Formylkohlenstoff, ausgedehnt.

---

## 287. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki: Synthese des Flavons.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Vor Kurzem theilten Emilewicz und der Eine von uns mit, dass aus den Dibromiden der im Ketonreste orthohydroxylirten ungesättigten Ketone durch Behandlung ihrer Acetylverbindungen mit alkoholischem Kali Flavone erhalten werden können.



Auf diesem Wege ist die Synthese des 3-Oxyflavons[3]), des *α*-Naphtoflavons, sowie des 3'.4'-Dioxy-*α*-naphtoflavonmethylenäthers[4]) ausgeführt worden. Wir haben es nun unternommen, auch das Flavon selbst, das als die Muttersubstanz von gelben Pflanzenfarbstoffen ein besonderes Interesse verdient, aus dem von uns neuerdings beschriebenen 2'-Oxybenzalacetophenon[5]), $C_6H_4{<}^{OH}_{CO}$ . CH : CH . $C_6H_5$, — durch das 2'-Acetoxybenzalacetophenondibromid — darzustellen.

---

[1]) Diese Berichte **30**, 2997. [2]) loc. cit. **31**, 414 u. 627.
[3]) Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte **31**, 696.
[4]) Kostanecki, diese Berichte **31**, 705.
[5]) Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte **31**, 710.

2'-Acetoxybenzalacetophenon,
$CH_3CO.O.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5$.

Das 2'-Oxybenzalacetophenon lässt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetyliren. Das entstandene Acetylproduct erstarrt nach einiger Zeit und kann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Es bildet sehr schwach gelbliche Täfelchen, die bei 51—52° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 76.45, » 5.32.

2'-Acetoxybenzalacetophenondibromid,
$CH_3CO.O.C_6H_4.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$.

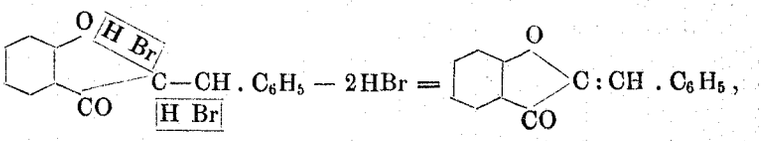
Bei der Darstellung dieses Dibromids haben wir als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff benutzt. Lässt man die Lösung langsam verdunsten, so bleiben schöne, weisse Rosetten zurück, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, langgestreckte Täfelchen vom Schmp. 105—107° bilden.

$C_{17}H_{14}Br_2O_3$. Ber. C 47.94, H 3.29, Br 37.49.
Gef. » 47.78, » 3.47, » 37.45.

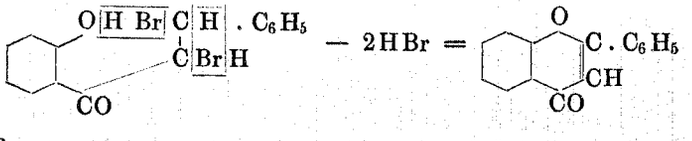
Die alkoholische Lösung des Dibromids färbt sich auf Zusatz von Alkali vorübergehend röthlich-gelb, dann hellgelb, und nach dem Versetzen dieser Lösung mit Wasser, fällt ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, der einmal aus verdünntem Alkohol und dann aus Ligroïn, welches ein vorzügliches Reinigungsmittel für diese Verbindung ist, umkrystallisirt wurde. Der entstandene Körper ist bromfrei und besitzt die der Formel $C_{15}H_{10}O_2$ entsprechende Zusammensetzung. Es ist somit aus dem obigen Dibromid nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O.COCH_3\\CO.CHBr\end{matrix}.CHBr.C_6H_5 + 3KOH = C_{15}H_{10}O_2 + 2KBr + CH_3.COOK + H_2O,$$

und konnte seiner Entstehung nach Benzalcumaranon:

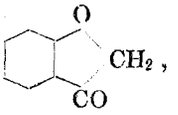


oder Flavon:

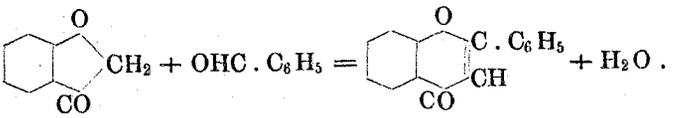


sein.

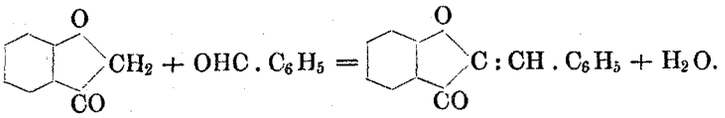
Das Benzalcumaranon ist bekannt. Es ist von Friedländer und Neudörfer[1]) aus Cumaranon,



und Benzaldehyd erhalten, jedoch als Flavon beschrieben worden, welch' letzteres nach folgender Gleichung entstanden sein soll:



Aus der Untersuchung von Kesselkaul und Kostanecki[2]) über das 3.4-Dioxybenzalcumaranon ergiebt sich aber, dass die Reaction in viel einfacherer Weise verlaufen ist, dass nämlich der Benzaldehyd auf das Cumaranon wie auf ein Keton eingewirkt hat unter Bildung eines ungesättigten Ketons, des Benzalcumaranons,

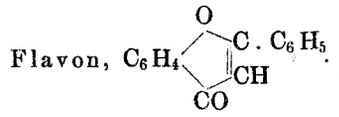


In der That sprechen die Eigenschaften, die Friedländer und Neudörfer für ihr vermeintliches Flavon angeben, durchaus für diese Ansicht, indem dieses »Flavon« durch seine Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure sich von den Xanthonen und Flavonen auffallend unterscheidet und sehr stark an die ungesättigten Ketone erinnert[3]).

Wir lassen hier die Beschreibung des Benzalcumaranons, die die genannten Chemiker geben, wörtlich folgen: »Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Alkalien. Schmp. 108°. Lösung in concentrirter Schwefelsäure orangegelb. Von Natronlauge wird die Verbindung erst bei starker Concentration in der Hitze allmählich zersetzt, wobei ein zum Theil alkalilösliches, rothviolettes Harz neben Benzoësäure (und vielleicht Benzaldehyd!) auftritt. Acetophenon konnte hierbei nicht nachgewiesen werden.« Die von uns dargestellte Verbindung ist, wie sich aus der folgenden Beschreibung ergiebt, von dem Benzalcumaranon sicher verschieden. Sie zeigt hingegen grosse Aehnlichkeit mit dem Xanthon, wie es ja

[1]) Diese Berichte **30**, 1077. [2]) Diese Berichte **29**, 1886.
[3]) Vgl. Klobski und Kostanecki, diese Berichte **31**, 720.

vom Flavon, welches dasselbe typische Chromogen, das γ-Pyron, enthält, a priori zu erwarten war.

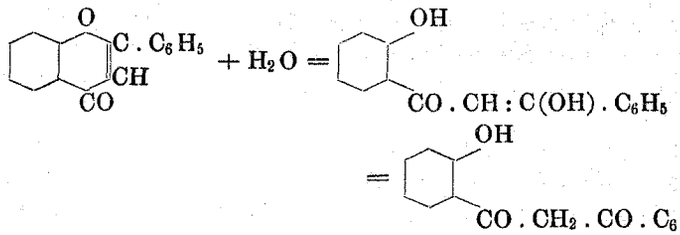


Das Flavon krystallisirt aus Ligroïn in weissen, federbuschartig gruppirten Nadeln, die bei 97° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die Lösung zeigt eine sehr schwache bläuliche Fluorescenz. Beim Xanthon tritt bekanntlich die blaue Fluorescenz sehr intensiv auf; wir haben somit zwischen Flavon und Xanthon hier einen ähnlichen Unterschied, wie ihn der Eine von uns schon beim α-Naphtoflavon[1]) und Naphtoxanthon constatirt hat.

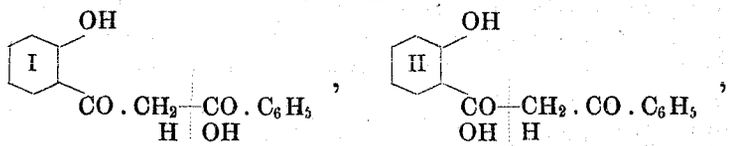
Das Flavon destillirt unzersetzt und erstarrt beim Erkalten strahlenförmig.

$C_{15}H_{10}O_2$. Ber. C 81.08, H 4.50.
Gef. » 81.05, » 4.70.

Alkalispaltungen des Flavons. Nach der Erklärung, die der Eine von uns vor 5 Jahren für die Alkalispaltungen von Flavonderivaten gegeben hat[2]), verlaufen dieselben in der Weise, dass zunächst der γ-Pyronring unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser an derjenigen Stelle, an der das ätherartig gebundene Sauerstoffatom steht, gesprengt wird. Beim Flavon müsste demnach das o-Benzoylacetophenol entstehen:



Der Benzoylessigsäurerest kann alsdann sowohl die Säurespaltung (I) als auch die Ketonspaltung (II) erleiden:



und bei der ersteren o-Oxyacetophenon neben Benzoësäure, bei der letzteren Salicylsäure neben Acetophenon liefern. Es war nun zu

[1]) Diese Berichte 31, 707. [2]) Diese Berichte 26, 2901.

erwarten, dass man hier zum ersten Male alle diese primären Spaltungsproducte und nicht die weiteren Zerfallproducte des Oxyketons (I) und der Oxysäure (II) würde isoliren können, da das *o*-Oxyacetophenon und die Salicylsäure in der Kalischmelze ziemlich beständig sind. Diese Erwartung hat sich in der That bestätigt.

Um sowohl die Säurespaltung als auch die Ketonspaltung eintreten zu lassen, haben wir 4 g des Flavons mit 120 g 30-procentiger Kalilauge eingedampft, im Hinblick auf die Erfahrung, dass das Chrysin[1]) und das 3-Oxyflavon[2]) unter diesen Bedingungen beide Arten von Spaltungen erfahren.

Nachdem die Kalilauge eine genügende Concentration erreicht hat, destillirte mit den Wasserdämpfen ein Oel über, das sich als Acetophenon erwies, u. A. durch Ueberführung in das 2-Oxybenzalacetophenon bei der Paarung mit Salicylaldehyd (Bablich und Kostanecki, diese Berichte **29**, 232). Die letzten Spuren desselben wurden durch Einleiten von Wasserdampf entfernt, die zurückgebliebene Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging hierbei ein leichtflüchtiges Oel über, das in Natriumcarbonatlösung unlöslich war und durch alle seine Eigenschaften als das *o*-Oxyacetophenon erkannt wurde. Behufs sicherer Identificirung haben wir das so erhaltene *o*-Oxyacetophenon mit Piperonal gepaart und dabei das *o*-Oxypiperonalacetophenon, eine Verbindung mit sehr charakteristischen Eigenschaften, die wir demnächst beschreiben werden, erhalten.

Die nach dem Abtreiben des *o*-Oxyacetophenons zurückgebliebene Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgezogen, der Aether abgedampft und der zurückgebliebene Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Wir erhielten so ein Gemisch von Säuren, in welchem sich die Salicylsäure durch die Eisenchloridreaction leicht nachweisen liess. Um auch die Benzoësäure in dem Säuregemisch nachzuweisen, haben wir dasselbe mit überschüssigem Bromwasser versetzt, das gebildete Tribromphenol abfiltrirt, identificirt und aus dem Filtrate die Benzoësäure isolirt.

Das Flavon erlitt somit durch schmelzendes Kali unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser eine Spaltung einerseits in Salicylsäure und Acetophenon:

$$OH.C_6H_4.COOH + CH_3.CO.C_6H_5,$$

andererseits in *o*-Oxyacetophenon und Benzoësäure,

$$OH.C_6H_4.CO.CH_3 + HOOC.C_6H_5,$$

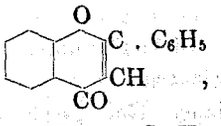
[1]) Piccard, diese Berichte **7**, 888; Kostanecki, diese Berichte **26**, 2901.

[2]) Emilewicz und Kostanecki l. c.

was dafür spricht, dass in der Kalischmelze die Verbindung:

$$OH.C_6H_4.CO.CH_2.CO.C_6H_5$$

vorhanden war, die den Benzoylessigsäurerest enthält und, je nachdem sie eine Ketonspaltung oder Säurespaltung erfuhr, die isolirten Producte glatt geliefert hat. Durch Wegnahme von einem Molekül Wasser aus dieser intermediären Verbindung gelangt man aber in ganz ungezwungener Weise zu der Formel:




für den von uns erhaltenen Körper $C_{15}H_{10}O_2$, die den $\gamma$-Pyronring enthält und somit die beobachtete Analogie mit dem Xanthon sehr gut erklärt.

Wir haben noch die Einwirkung von Natriumalkoholatlösung auf das Flavon studirt, da hierbei nach den vorliegenden Erfahrungen[1]) eine glatte Spaltung in *o*-Oxyacetophenon und Benzoësäure zu erwarten war.

1½ g des Flavons wurden mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf verjagt, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging *o*-Oxyacetophenon über, welches wir in der oben angegebenen Weise identificirten. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde ausgeäthert, und der nach dem Abtreiben des Aethers gewonnene Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Wir erhielten so Benzoësäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften.

In der von den Benzoësäurekrystallen abfiltrirten Flüssigkeit konnten Spuren von Salicylsäure durch die Eisenchloridreaction nachgewiesen werden, ein Zeichen, dass ein, wenn auch sehr geringer Theil des Flavons neben der Säurespaltung die Ketonspaltung erlitten hat.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Vgl. Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 701; Kostanecki, ebenda 31, 706; Feuerstein und Kostanecki, ebenda 31, 715.

## 288. L. Vanino: Ueber die Anwendung alkalischer Formaldehydlösung in der quantitativen Analyse.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium d. Acad. d. W. München.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Vor einiger Zeit habe ich eine quantitative Bestimmung des Wismuths mit alkalischer Formaldehydlösung im Verein mit Hrn. F. Treubert mitgetheilt[1]), welche sich auf die überaus kräftige Reductionswirkung des Formaldehyds bei Gegenwart von viel Alkali gründet. Es soll nun gezeigt werden, wie die gleiche Thatsache sich zu quantitativen Bestimmungen des Goldes und Silbers in vorzüglicher Weise eignet.

### A. Quantitative Bestimmung des Goldes.

Gold mittels alkalischer Formaldehydlösung quantitativ zu bestimmen, ist bis jetzt von keiner Seite versucht worden. In allen gebräuchlichen Lehrbüchern finden wir die Bestimmungen mittels Ferrosulfat bezw. Oxalsäure angegeben. Krüss führte dieselben mit schwefliger Säure aus; J. Volhard benutzte hierzu geschlemmtes Quecksilberoxyd, Fresenius giebt uns in seinem Lehrbuch der quantitativen Analyse eine Methode mit Chloralhydrat an, und endlich empfehlen Cl. Winkler bezw. Lainer die salzsaure Hydroxylaminlösung. Ueber die Brauchbarkeit und Genauigkeit dieser Methoden lauten die Angaben sehr verschieden. Krüss behauptet, dass das mit Eisen verunreinigte Gold sehr schwer auszuwaschen sei; gegen die Oxalsäuremethode spricht die lange Zeitdauer der Ausführung, und endlich darf nach Winkler die Bestimmung mit schwefliger Säure keinen Anspruch auf unbedingte analytische Genauigkeit erheben. Nach zahlreichen Versuchen hat sich nun Formaldehyd in alkalischer Lösung als ein sehr zuverlässiges Reagens auf Gold gezeigt und kann der einwurfsfreien Volhard'schen Methode zur Seite gestellt werden.

Formaldehyd wirkt bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam auf Goldlösungen ein, bei Zusatz von Alkali scheidet sich dagegen das Gold in wenigen Secunden aus.

Zum Zwecke der quantitativen Analyse fügt man zu der Goldchloridlösung käufliches Formalin, einige Tropfen Natronlauge und erwärmt wenige Minuten auf dem Wasserbade. Das sich ausscheidende Gold wird nach dem Absitzen abfiltrirt, und das Filtrat zur Sicherheit nochmals mit einer neuen Menge von Formaldehydlösung und Alkali erwärmt. Wenn keine weitere Fällung mehr ein-

[1]) Hager's pharm. Centralhalle No. 11.

tritt, so wird das auf dem Filter gesammelte Gold nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Alkohol bei 180° getrocknet oder das Gold durch einfaches, vorsichtiges Glühen in einem Porcellantiegel in metallisches Gold verwandelt.

Die Bestimmungen, bei denen ich mit Absicht in verhältnissmässig verdünnten Lösungen arbeitete, um constatiren zu können, ob Gold sich auch in feinster Vertheilung nach dieser Methode bestimmen lässt, ergaben folgende Zahlen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Angew. 0.1203 Goldchlorid | = 0.0781 | Gold | = 64.92 pCt. |
| Gef. | 0.0780 | » | = 64.83 » |
| | 0.0780 | » | = 64.83 » |
| | 0.0779 | » | = 64.75 » |
| Angew. 0.28039 Goldchlorid | = 0.181997 | Gold | = 64.92 pCt. |
| Gef. | 0.1821 | » | = 64.94 » |
| | 0.1818 | » | = 64.84 » |
| Angew. 0.89395 Goldchlorid | = 0.58026 | Gold | = 64.92 pCt. |
| Gef. | 0.5800 | » | = 64.88 » |

Aus diesen Zahlen ersieht man die Brauchbarkeit der Methode.

### B. Bestimmung des Silbers mittels alkalischer Formaldehydlösung.

Auch der Gehalt einer Flüssigkeit an Silber lässt sich auf diese Weise in eleganter Weise ermitteln, und da ich auch in dieser Hinsicht keine Angaben finde, so gestatte ich mir kurz nachfolgende Mittheilung.

Formaldehyd wirkt ebenso wie auf Gold äusserst langsam auf eine Silberlösung ein; bei Gegenwart von Alkali, Natronlauge oder Kalilauge erfolgt sofortige Abscheidung von metallischem Silber. Diese Beobachtung veranlasste mich zu prüfen, ob mit genanntem Reagens eine quantitative Bestimmung möglich ist.

Zur Ausführung der Analyse versetzte ich eine Silbernitratlösung mit Natronlauge und Formalin in der Kälte unter tüchtigem Rühren; ein zweiter Versuch wurde auf dem Wasserbade ausgeführt. In beiden Fällen ergab die Wägung befriedigende Resultate.

Eine Flüssigkeit, die 0.1520 Silber enthielt, ergab im ersteren Falle 0.1520, im zweiten Falle 0.1525; eine andere Lösung, die 0.40754 Silber enthielt, ergab in zwei Fällen die Zahl 0.40770.

Bei allen Bestimmungen wurde das Silber mit absolutem Alkohol nachgewaschen, um das hartnäckig anhaftende Wasser zu entfernen.

Mittels Formaldehyd und Natronlauge lässt sich nun auch unlösliches Chlorsilber in elementares Silber umwandeln, und wie meine Versuche, auf die ich später eingehender zurückkommen werde, zeigten, verläuft auch diese Reaction quantitativ.

Versetzt man nämlich Chlorsilber mit Natronlauge oder Kalkwasser und Formaldehyd, so scheidet sich in kürzester Zeit aus dem gebildeten, braunschwarzen Silberoxyd Silber als schwarzes lockeres Pulver ab, das beim Reiben metallischen Glanz annimmt.

Bromsilber und Jodsilber werden anscheinend weit schwerer und unvollständig abgeschieden. Zweifelsohne lässt sich diese Methode zur bequemen Verarbeitung der Silberrückstände im Laboratorium verwerthen, und ob genannte Methode nicht in der Technik zur Reindarstellung von Feinsilber aus dem gereinigten Chlorsilber Anwendung finden wird, lasse ich dahingestellt. Bis jetzt führt man diese Reaction sowohl auf trocknem wie nassem Wege aus. Im ersteren Falle trägt man Silberchlorid unter Anderem in schmelzendes Alkali ein oder glüht mit Colophonium und Pottasche. Auf nassem Wege reducirt man Chlorsilber, indem man dasselbe mit Zink und Salzsäure zusammenbringt. Gutzkow stellt Feinsilber dar, indem er Silbersulfat in eine erwärmte Lösung von Eisenvitriol einträgt.

Diese Methoden bieten verschiedene Unregelmässigkeiten. So ist z. B. bei der Zinkmethode das gewonnene Silber stets zinkhaltig, ebenso soll man bei Anwendung von Eisensalz kein ganz reines Silber erhalten. Ich finde nun, dass diese Schwierigkeiten durch Formaldehyd vollkommen beseitigt werden. Die Untersuchungen über die Anwendung alkalischer Formaldehydlösung in der quantitativen Analyse, welche bis jetzt keine Anwendung gefunden, werden fortgesetzt und besonders auch auf Kupfersalze in verschiedenen Lösungen ausgedehnt.

---

### 289. L. Gattermann und W. Berchelmann: Synthese aromatischer Oxyaldehyde.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Im 8. Hefte dieser Berichte (**31**, 1149) hat der Eine von uns mitgetheilt, dass man durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in glatter Reaction zu Phenolätheraldehyden gelangen kann. In Verfolg dieser Untersuchung haben wir nun versucht, ob die Reaction nicht auch auf die freien Phenole anwendbar sei. Unsere Hoffnungen in dieser Richtung waren anfangs keine grossen, da die Friedel-Crafts'sche Reaction bei diesen bekanntlich entweder nur schlecht oder garnicht sich vollzieht. Zu unserer Ueberraschung gelang die Synthese von Oxyaldehyden jedoch wider Erwarten recht gut und zwar in manchen Fällen mit fast theoretischer Ausbeute. Im Nachfolgenden mögen einige der bislang untersuchten Fälle beschrieben werden.

### Aldehyd aus Phenol.

Eine Mischung von 20 g Phenol, 20 g wasserfreier Blausäure und 30 g Benzol wird unter Kühlung durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz allmählich mit 30 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, wobei unter Bildung von Aluminiumphenolat eine lebhafte Salzsäureentwickelung eintritt. Unter Anwendung eines gut wirkenden Rückflusskühlers erwärmt man dann das Reactionsgemisch in Wasser von 40°, unter gleichzeitigem Einleiten eines nicht zu lebhaften Stromes von trockner Salzsäure. Nach 4-stündigem Erwärmen lässt man erkalten, giesst das Reactionsgemisch vorsichtig in Eiswasser, welches man mit etwas Salzsäure versetzt hat, und destillirt schliesslich das Benzol sowie die Hauptmenge des unveränderten Phenols mit Wasserdämpfen über. Die im Destillirkolben zurückbleibende wässrige Lösung wird sodann mit festem Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Man dampft schliesslich einen Theil des Aethers ab und schüttelt den Rückstand mit Natriumbisulfitlösung längere Zeit gut durch. Der entstandene Oxyaldehyd wird dann mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Abfiltriren sowie Ausäthern des Filtrates gewonnen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt derselbe scharf bei 116° und erweist sich dadurch als *p*-Oxybenzaldehyd.

Wie häufig bei Friedel-Crafts'schen Reactionen die einfachsten Körper (Benzol, Thiophen u. A.) eine weniger gute Ausbeute als die höheren Homologen liefern, so ist dies auch hier der Fall, indem trotz zahlreicher Modificationen die Ausbeute nicht über ca. 30 pCt. der Theorie gesteigert werden konnte. — Die Bildung von Salicylaldehyd konnte bislang mit Sicherheit nicht festgestellt werden.

### Aldehyd aus *o*-Kresol.

Die Ausführung der Synthese erfolgte in der gleichen Weise wie soeben beschrieben; zur Anwendung gelangten 10 g *o*-Kresol, 10 g Blausäure, 15 g Benzol und 15 g Aluminiumchlorid. Die Verarbeitung des Reactionsgemisches war ebenfalls die gleiche wie beim Phenol.

Wir erhielten hierbei einen Aldehyd, welcher sich mit dem von Tiemann und Reimer erhaltenen *o*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd von der Constitution $C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\CH_3\ (2)\\CHO\ (4)\end{cases}$ identisch erwies, sodass auch hier wie stets die Aldehydgruppe in *p*-Stellung zum Hydroxyl getreten ist. Den Schmelzpunkt des Körpers fanden wir etwas höher, als von Tiemann und Reimer angegeben (115°), nämlich bei 118° liegend.

Die Ausbeute betrug in diesem Falle ca. 35—40 pCt. der Theorie.

### Aldehyd aus *m*-Kresol.

Derselbe wurde in gleicher Weise wie das soeben beschriebene Isomere gewonnen. Durch seinen Schmelzpunkt von 110° erwies er sich als identisch mit dem *m*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd von der Constitution $C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\CH_3\ (3)\\CHO\ (4)\end{cases}$, sodass auch hier wiederum Substitution an der Parastellung zum Phenolhydroxyl eingetreten ist. Die Ausbeute betrug 45—50 pCt. der Theorie.

### Aldehyd aus Thymol.

Auch hier gelangten die gleichen Mengen der einzelnen Reactive in Anwendung wie vorher. Die Gewinnung des Aldehydes nach dem Abblasen des Benzols gestaltet sich in diesem Falle einfacher als bisher, da jener in kaltem Wasser fast unlöslich ist und deshalb einfach durch Abfiltriren der erkalteten Flüssigkeit gewonnen werden kann. Eine Reinigung mit Bisulfit ist in diesem Falle einerseits nicht möglich, da der Aldehyd hiermit keine Doppelverbindung bildet, und andererseits auch überflüssig, da das Rohproduct fast vollkommen rein ist. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser oder verdünntem Alkohol wurden breite Nadeln vom Schmp. 133° erhalten, sodass in dem Körper der *p*-Thymotinaldehyd von der Constitution $C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\CH_3\ (3)\\C_3H_7\ (6)\\CHO\ (4)\end{cases}$ vorliegt.

Die Ausbeute war annähernd quantitativ.

### Aldehyd aus Resorcinmonomethyläther.

Zur Anwendung gelangten: 20 g Resorcinmonomethyläther, 20 g Blausäure, 40 g Benzol und 30 g Aluminiumchlorid. Die Reinigung des Aldehyds erfolgte über die Bisulfitverbindung. Der erhaltene Körper krystallisirte aus Wasser in Form farbloser, breiter Nadeln vom Schmelzpunkt 153°, sodass in demselben der *m*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd,

$$C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\OCH_3\ (3)\\CHO\ (4)\end{cases},$$

vorliegt. Die Ausbeute betrug mehr als 80 pCt. der Theorie.

### Aldehyd aus α-Naphtol.

Eine Lösung von 10 g α-Naphtol in 50 g Benzol wird mit 10 g Blausäure versetzt, worauf man in die Mischung vorsichtig 10 g Aluminiumchlorid einträgt. In diesem Falle erwies es sich als zweckmässig, nur 2—2½ Stunden auf 30—35° unter Einleiten von Salz-

säure zu erwärmen. Nach dem Zersetzen durch Eiswasser und Abblasen des Benzols wurde der in kaltem Wasser fast unlösliche Aldehyd abfiltrirt und unter Einleiten von Wasserdampf mit verdünnter Bisulfitlösung erwärmt. Die wässrige Lösung der Doppelverbindung wurde sodann von einer geringen Menge Harz abgegossen und der Aldehyd durch Schwefelsäure daraus in Freiheit gesetzt. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisirt derselbe in Form schwach gelb gefärbter Nadeln, welche beim Abfiltriren sich filzig zusammenballen und einen Schmelzpunkt von 181° besitzen. Die Ausbeute beträgt mehr als 90 pCt. der Theorie. Eine Constitutionsbestimmung haben wir zur Zeit noch nicht ausgeführt; allein ohne Zweifel dürfte der Analogie nach der 1.4 Oxynaphtaldehyd vorliegen.

$C_{10}H_6{<}^{OH}_{CHO}$. Ber. C 76.74, H 4.65.
Gef. » 76.56, » 4.58.

### Aldehyd aus Resorcin.

Angewendet wurden 10 g Resorcin, 10 g Blausäure, 40 g Benzol, 15 g Aluminiumchlorid. Erhitzt wurde 2½ Stunden auf 35°. Die Reinigung erfolgt über die Bisulfitverbindung.

Der erhaltene Aldehyd krystallisirt aus Wasser in Form fast farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 134—135°, sodass der Resorcylaldehyd,

$$C_6H_3{<}^{OH\ (1)}_{OH\ (3)}_{CHO\ (4)},$$

vorliegt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

### Aldehyd aus Orcin.

Derselbe wurde genau wie der soeben beschriebene Resorcinaldehyd dargestellt. Das Rohproduct wurde direct aus Wasser umkrystallisirt und schmolz sofort bei 179—180°; es liegt mithin der Orcylaldehyd,

$$C_6H_2{<}^{OH\ (1)}_{OH\ (3)}_{CHO\ (4)}_{CH_3\ (5)},$$

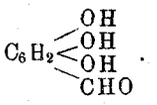
vor. Die Reaction verläuft mit quantitativer Ausbeute.

### Aldehyd aus Pyrogallol.

(Nach Versuchen des Hrn. M. Köbner.)

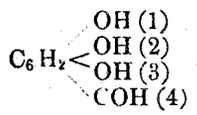
Eine Mischung von 15 g Pyrogallol, 15 g Blausäure und 80 g Benzol wird unter Kühlung mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz mit Salzsäure gesättigt und darauf vorsichtig mit 40 g Aluminiumchlorid versetzt. Unter weiterem Durchleiten eines schwachen Salzsäurestromes erwärmt man sodann 2—3 Stunden auf 40°, zersetzt mit Eiswasser und bläst das Benzol mit Wasserdämpfen ab. Die

tiefroth gefärbte Flüssigkeit wird sodann mit Aether mehrfach ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung der Aldehyd mit concentrirter Bisulfitlösung entzogen. Auf Zusatz einer Mischung gleicher Volumentheile von Wasser und concentrirter Schwefelsäure scheidet sich der Aldehyd in Form farbloser Nadeln ab, welche, aus wenig Wasser umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 157—158° zeigen.



. Ber. C 54.54, H 3.90.
Gef. » 54.65, » 4.20.

Da der Aldehyd auf metallischen Beizen zieht, so sind aller Wahrscheinlichkeit nach zu der Aldehydgruppe zwei in Ortho- und Meta-Stellung befindliche Hydroxylgruppen in demselben enthalten, sodass ihm die folgende Constitution zukommt:



Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass unsere Synthese[1]) der Tiemann-Reimer'schen gegenüber gewisse Vorzüge bietet, indem 1. die Ausbeuten bei weitem bessere sind; 2. nur ein einziges der möglichen Isomeren sich bildet; 3. stets nur eine Aldehydgruppe eingeführt wird, sodass eine Trennung von den Dialdehyden wie bei der Darstellung des Resorcyl- und Orcyl-Aldehydes nach Tiemann und Reimer bei uns nicht erforderlich ist; 4. eine Condensation der Oxyaldehyde mit unveränderten Phenolen, wie sie bei Tiemann und Reimer häufig unter Bildung von nur schwierig zu entfernenden gefärbten Nebenproducten eintritt, sich bei unserer Synthese nicht vollzieht, und schliesslich 5. die Reaction auch mit Phenolen wie z. B. α-Naphtol und Pyrogallol gelingt, welche nach der Tiemann-Reimer'schen Reaction keinen Oxyaldehyd liefern.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Dieselbe ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld zu Patent angemeldet.

## 290. L. Gattermann und K. Schnitzspahn: Ueber die Constitution des Sesquichlorhydrates der Blausäure und dessen synthetische Verwendung.

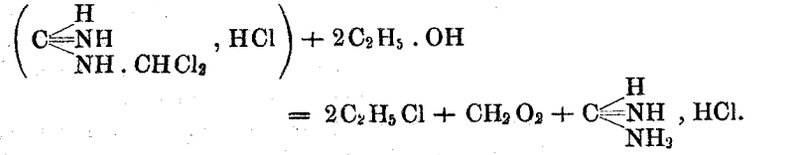
(Eingegangen am 29. Juni.)

Im weiteren Verfolg der mit Hülfe von Blausäure ausgeführten Aldehydsynthesen wurde unsere Aufmerksamkeit auf das von Claisen und Matthews[1]) entdeckte und durch Einleiten von Salzsäure in eine Mischung von Blausäure und reinem Essigester leicht in quantitativer Ausbeute erhältliche Sesquichlorhydrat der Blausäure [2 HCN + 3 HCl] gelenkt. Da dieses ein fester, geruchloser und kaum giftiger Körper ist, so erschien es uns als von praktischem Interesse, dasselbe eventuell an Stelle der giftigen Blausäure verwenden zu können. Als wir die ersten Versuche in dieser Richtung anstellten, war noch nicht mit Sicherheit festgestellt, dass aromatische Kohlenwasserstoffe die Blausäure-Synthese nicht eingehen. Wir arbeiteten deshalb zunächst mit Benzol, wobei in der That unter Entwickelung von Salzsäure eine lebhafte Reaction eintrat. Als wir das Reactionsproduct auf Eis gossen, erhielten wir einen festen Körper, den wir anfangs für das salzsaure Salz des Benzaldimes hielten. Allein auf keine Weise wollte es uns gelingen, aus demselben Benzaldehyd abzuspalten, sodass wir bald zu der Einsicht gelangten, dass wir einen ganz anderen Körper unter Händen hatten. Wir wollen hier nicht die vielen Irrwege aufzählen, die wir einschlagen mussten, bis wir schliesslich die wahre Natur desselben erkannten, sondern gleich das Endergebniss unserer Versuche mittheilen. Beim Kochen des Reactionsproductes mit alkoholischem Kali erhielten wir nämlich als Endproduct eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, sehr starke Base, welche, wie noch näher ausgeführt werden wird, sich als Benzhydrylamin, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH.NH_2$, erwies. Da die zwei Phenylgruppen dieses Körpers bei der Friedel-Crafts'schen Synthese an Stelle von zwei Chloratomen getreten sind, so folgt daraus, dass in dem Sesquichlorhydrat ein Rest der Verbindung $CHCl_2.NH_2$, d. h. des Formamidchlorides, vorkommen muss. Combinirt man diese Thatsache mit der von Claisen und Matthews aufgefundenen Zersetzung des Körpers durch Alkohol, wobei neben Chloräthyl und Ameisensäure Formamidin entsteht, so folgt, dass dem Sesquichlorderivat der Blausäure die folgende Constitution zugeschrieben werden muss:

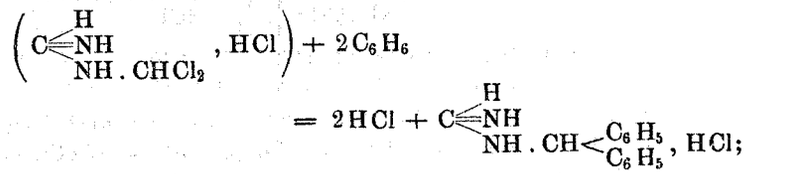
$$\begin{matrix}H\\C\!\leqslant\!NH\\NH.CHCl_2\end{matrix}\quad,HCl = 2\,HCN + 3\,HCl.$$

[1]) Diese Berichte 16, 308.

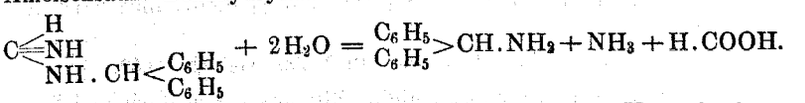
Dasselbe ist demnach als das salzsaure Salz eines Dichlormethylformamidins aufzufassen; in der That erklärt diese Annahme alle Reactionen des Körpers. So verläuft die Zersetzung mit Alkohol nach der folgenden Gleichung:



Bei der Einwirkung auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vollzieht sich die folgende Reaction:



d. h. es bildet sich in erster Linie das Benzhydrylformamidin, aus dem dann bei der Verseifung schliesslich neben Ammoniak und Ameisensäure Benzhydrylamin entsteht:



Im Nachfolgenden mögen die Einzelheiten unserer Versuche kurz beschrieben werden.

### Sesquichlorhydrat der Blausäure.

Dasselbe wurde genau nach der Claisen'schen Vorschrift dargestellt. Die Mischung von Blausäure und Essigester befindet sich zweckmässig in einem möglichst dickwandigen Gefässe, da das Sesquichlorhydrat sich in Form so fester Krusten abscheidet, dass man dieselben nur mit Gewalt von den Wandungen des Gefässes entfernen kann. Die Substanz ist ferner nicht so hygroskopisch, wie es nach den Claisen'schen Angaben den Anschein hat. Man braucht dieselbe durchaus nicht in Glasröhren einzuschmelzen, sondern kann sie Monate lang ohne Veränderung in einem mit gut schliessendem Glasstöpsel verschlossenen Glase im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahren. Die Ausbeute ist fast quantitativ, indem wir aus 200 g Blutlaugensalz 35 g reine Blausäure und daraus 95 g des Chlorhydrates erhielten, während die Theorie 100 g verlangt.

### Einwirkung auf Benzol.

In eine Mischung von 11 g Benzol und 10 g Blausäuresesquichlorhydrat werden unter Kühlung mit Eiswasser allmählich 7 g Alumi-

niumchlorid eingetragen. Es findet hierbei eine äusserst lebhafte Salzsäure-Entwickelung statt, und das Reactionsgemisch geht schliesslich in eine dicke, zähflüssige Masse über. Letztere wird sodann vorsichtig in 150 ccm Eiswasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zugefügt hat, gegossen, wobei zum grössten Theil Lösung eintritt. Fügt man nun zu der Lösung concentrirte Salzsäure, so scheidet sich ein farbloser Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, zur Reinigung in Wasser gelöst und mit einer entsprechenden Menge Salzsäure wiederum ausgefällt wurde. Die nähere Untersuchung ergab, dass in dem Körper, dessen Bildungsgleichung oben schon angeführt ist, das salzsaure Salz des Benzhydrylformamidins, $C\begin{matrix}H\\ \Leftarrow NH\\ NH.CH<\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}, HCl$, vorlag.

Ber. C 68.15, H 6.08, N 11.36, Cl 14.40.
Gef. » 67.61, » 6.27, » 11.49, » 14.15.

Die Reaction verläuft sehr glatt, indem aus der oben angewandten Quantität Sesquichlorhydrat 13 g Rohproduct = 87 pCt. der Theorie erhalten wurden.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so fällt ein schwerlösliches Doppelsalz aus, welches aus verdünntem Alkohol (1 : 1) in Form gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 210° krystallisirt.

$(C_{14}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.68. Gef. Pt 23.51.

Das freie Benzhydrylformamidin fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Ammoniak in Form weisser Flocken aus, welche bald krystallinische Structur annehmen und bei 118—120° nicht ganz scharf schmelzen.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. N 13.34. Gef. N 13.31.

Kocht man das Amidin längere Zeit mit verdünnter Natronlauge, so wird unter Entwickelung von Ammoniak die NH-Gruppe durch O ersetzt:

$$C\begin{matrix}H\\ \Leftarrow NH\\ NH.CH<\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} + H_2O = NH_3 + C\begin{matrix}H\\ \Leftarrow O\\ NH.CH<\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\end{matrix},$$

und man erhält einen aus Wasser in langen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 131—132°, welcher sich mit dem von Leuckart und Bach (diese Berichte 19, 2129) durch Erhitzen von Benzophenon mit ameisensaurem Ammonium erhaltenen Formylbenzhydrylamin identisch erwies.

Wird die Erhitzung des Amidins mit Natron längere Zeit fortgesetzt, oder erwärmt man dasselbe mit alkoholischem Kali, so erhält man eine Base, welche sich durch ihren Siedepunkt sowie alle sonstigen Eigenschaften als Benzhydrylamin erwies. Dieselbe zieht z. B.

aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an und bildet ein kohlensaures Salz, welches wie bekannt bei 91° schmilzt. Mit Phenylsenföl vereinigt sie sich zu dem Phenylbenzhydrylthioharnstoff, welcher, wie in der Literatur angegeben, einen Schmelzpunkt von 181° zeigte. Die Ausbeute an Benzhydrylamin beträgt etwa 80 pCt. der Theorie, sodass die neue Reaction sich wohl als Darstellungsmethode für diesen Körper eignen dürfte.

### Einwirkung auf Toluol.

Die Einwirkung des Sesquichlorhydrates auf Toluol verläuft noch bei Weitem lebhafter, als die auf Benzol; man wendet daher zweckmässig einen Ueberschuss von Toluol als Verdünnungsmittel an und trägt das Aluminiumchlorid äusserst vorsichtig ein. Giesst man das Reactionsproduct auf wenig Eiswasser, so wird eine weisse, etwas klebrige Masse abgeschieden, welche man vom Wasser trennt und darauf unter Zusatz von wenig Salzsäure so lange mit Wasser erwärmt, bis das Toluol verdampft und das Reactionsproduct in Lösung gegangen ist. Fügt man jetzt concentrirte Salzsäure oder Kochsalz hinzu, so fällt das salzsaure Tolhydrylformamidin meistens in geschmolzenem Zustande aus. Kocht man dasselbe längere Zeit mit wässrigem oder alkoholischem Kali, so erhält man eine Base, welche bei 317—318° (uncorr.) siedet, beim Abkühlen erstarrt und aus Ligroïn in Form derber Nadeln vom Schmp. 92° krystallisirt. Dieselbe erwies sich mit dem von Goldschmidt und Stöcker (diese Berichte **24**, 2798) durch Reduction des *p*-Tolylketoxims erhaltenen Tolhydrylamin, für welches der Schmp. 93° angegeben wird, identisch. Es ist dadurch erwiesen, dass bei der obigen Friedel-Crafts'schen Reaction das zur Methylgruppe des Toluols paraständige Wasserstoffatom in Reaction getreten ist.

$NH_2 . CH(C_6H_4 . CH_3)_2$. Ber. C 85.31, H 8.05, N 6.64.
Gef. » 85.55, » 8.22, » 6.96.

Verarbeitet man das rohe Amidin direct auf die Base, so erhält man Letztere in einer Ausbeute, welche der theoretisch erforderlichen nicht weit nachsteht.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetylderivat, welches bei 157—158° schmilzt, während Goldschmidt und Stöcker für dasselbe den Schmp. 159° angeben.

Mit Benzaldehyd erhielten wir eine Benzylidenverbindung, welche nur schwer erstarrt. Als wir die Base jedoch mit *p*-Oxybenzaldehyd condensirten, erhielten wir ein aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 187—188° krystallisirendes Condensationsproduct.

$HO . C_6H_4 . CH : N . CH . (C_6H_4 . CH_3)_2$. Ber. N 4.44.
Gef. » 4.51.

Durch Erwärmen mit Phenylsenföl erhält man den Phenyltolhydrylthioharnstoff, welcher aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 171° krystallisirt.

$C_{22}H_{22}N_2S$. Ber. S 9.25. Gef. S 9.15.

### Einwirkung auf Dimethylanilin.

Wir untersuchten dieselbe in der Hoffnung, in letzter Linie zum Tetramethyldiamidobenzhydrylamin, d. h. zur Leukobase des Auramins zu gelangen. Die Versuche wurden Anfangs bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ausgeführt. Später erwies es sich jedoch als zweckmässig, letzteres fortzulassen, da, wie bei der Bildung des Michler'schen Ketons aus Phosgen und Dimethylanilin, so auch hier, die Condensation bei Abwesenheit von Aluminiumchlorid bereits eintritt.

Es wurden 5 g Sesquichlorhydrat mit 15 ccm Dimethylanilin 3 Stunden im Oelbade auf 120—130° erhitzt, das Reactionsproduct in Wasser gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abgeblasen. Es hinterblieb hierbei im Kolben ein etwas harziger, schwarzer Körper, welchem durch Erwärmen mit wenig Alkohol die Verunreinigungen entzogen wurden, wobei ein in weissen, silberglänzenden Blättchen krystallisirender Körper ungelöst blieb. Derselbe krystallisirte aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn in Form prächtiger, weisser Nadeln, welche bei 173° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmolzen. Eine nähere Untersuchung ergab, dass in demselben nicht die Leukobase des Auramins, sondern diejenige des Krystallviolets, d. h. das Hexamethyltriamidotriphenylmethan vorlag, dass demnach das primär entstandene Benzhydrylaminderivat noch mit einem dritten Molekül Dimethylanilin nach folgender Gleichung reagirt hatte:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4\boxed{H + H_2N} \cdot CH \cdot [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$$
$$= NH_3 + CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3.$$

$C_{25}H_{31}N_3$. Ber. N 11.26. Gef. N 11.27.

Die Ausbeute an Leukobase ist eine gute, indem aus den oben angewandten 5 g Sesquichlorhydrat 9.1 g von jener, d. i. ca. 80 pCt. der Theorie, erhalten wurden.

Die Synthese[1]) wird im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht, und wir haben bereits aus *o*- und *m*-Xylol, Anisol, Phenetol und anderen Körpern die analogen Reactionsproducte, meistens in recht guter Ausbeute, erhalten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Dieselbe ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zu Patent angemeldet.

## 291. L. Tschúgaeff: Untersuchungen über optische Activität.

(Aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts zu Moskau.)

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

In meiner ersten Mittheilung[1]) glaube ich ein gesetzmässiges Verhalten der Molekularrotation in homologen Reihen optisch-activer Verbindungen festgestellt zu haben. Ich habe nämlich gezeigt, dass die Molekularrotation von einem bestimmten Gliede jeder Reihe constant wird und sich dann in weiten Grenzen kaum mehr verändert. Gegenwärtig bin ich im Stande, weiteres Beobachtungsmaterial zur Stütze des eben erwähnten Gesetzes mitzutheilen, indem ich in den Bereich meiner Untersuchungen auch die homologe Reihe der Borneolester hineingezogen habe.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich ein *l*-Borneol, welches ich im Zustande vollkommener Reinheit von Schimmel in Leipzig bezogen habe. Es zeigte in Benzollösung $[\alpha]_D = -39^0$.

Sämmtliche Ester wurden genau wie die entsprechenden Mentholester dargestellt. Die Acetylester aus Acetylchlorid und aus Essigsäureanhydrid zeigten auch hier übereinstimmende Eigenschaften.

Die erhaltenen Constanten sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

*l*-Borneolester.

| | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $d_{\frac{20}{4}}$ | Sdp. (15 mm) (i. D.) |
|---|---|---|---|---|
| *l*-Borneol . . . . . | $-39.0^0$ | — 60.0 | — | — |
| Ameisensäureester . . . | $-40.46^0$ | — 73.6 | 1.0058 | $97^0$ |
| Essigsäureester[2]) . . . . | $-44.40^0$ | — 87.0 | 0.9855 | $107^0$ |
| Propionsäureester . . . | $-42.06^0$ | — 88.2 | 0.9717 | $118^0$ |
| *n*-Buttersäureester . . . | $-39.15^0$ | — 87.8 | 0.9611 | $128^0$ |
| *n*-Valeriansäureester . . | $-37.08^0$ | — 88.2 | 0.9533 | $139^0$ |
| *n*-Caprylsäureester . . . | $-31.45^0$ | — 88.1 | 0.9343 | $175^0$ |
| Im Mittel . . . | — | — 87.9 | — | — |
| (von dem Essigsäure- bis Caprylsäure-Ester) | | | | |

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass auch in der Borneolreihe die Molekularrotation von dem Essigsäureester bis zu dem Caprylsäureester fast constant bleibt und im Durchschnitt 87.9 beträgt. Unterdessen verändert sich die Function $[\alpha]_D$ in viel weiteren Grenzen, zwischen — 44.4° (Essigsäureester) und — 31.45° (Caprylsäureester).

[1]) Diese Berichte **31**, 360 ff.

[2]) Mittelwerthe aus 2 Beobachtungen an verschiedenen Präparaten.

Das Gesetz der constanten Molekularrotation findet somit auch in dieser Reihe die vollste Bestätigung.

Tabelle II.

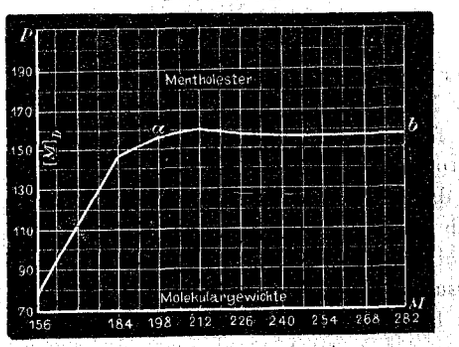
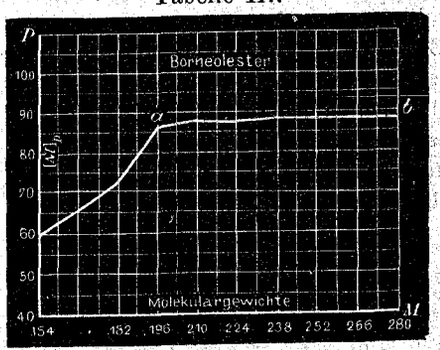



Tabelle III.




In den beiden Curventabellen II und III ist zum Vergleich der Gang der Molekularrotation in den beiden von mir untersuchten homologen Reihen veranschaulicht. Es ergiebt sich, dass der Theil *ab* der beiden Curven durch eine Gerade, welche der Coordinatenaxe M parallel ist, dargestellt wird.

Um den Gegenstand vorläufig abzuschliessen, erlaube ich mir nur noch eine Beobachtung, welche ich den Untersuchungen von Vesterberg[1]) und Hesse[2]) über das $\beta$-Amyrin, $C_{30}H_{49}.OH$, entnehme, kurz zu erwähnen. Für die zwei aliphatischen Ester dieses complexen und in seiner Constitution kaum bekannten, optisch-activen Alkohols haben die eben genannten Forscher folgende Werthe gefunden:

| | $[\alpha_D]$ | $[M_D]$ |
|---|---|---|
| Essigsäureester . . . . . | 78.6 | 361.8 |
| Palmitinsäureester . . . . . | 54.5 | 367.8. |

[1]) Vesterberg, diese Berichte 20, 1246.

[2]) Hesse, Ann. d. Chem. 271, 216. Vgl. auch: Landolt, Das optische Drehungsvermögen. II. Aufl. 1898, S. 578.

Trotz eines ganz enormen Zuwachses in dem Molekulargewichte überschreitet hier die Veränderung in der Molekularrotation nicht die Grenzen der gewöhnlichen Versuchsfehler.

II.

Nachdem das Constantwerden der Molekularrotation in homologen Reihen als eine Thatsache festgestellt war, schien es mir ganz natürlich, auch nach der Ursache einer so unerwarteten Erscheinung zu fragen. Diese Frage ist aber mit einer anderen unmittelbar verbunden, welche ich von Anfang an als das eigentliche Ziel meiner Untersuchungen betrachtete, nämlich: Wie wird das optische Drehungsvermögen einer activen Substanz durch den Eintritt eines inactiven Substituenten beeinflusst?

Bei der Beurtheilung dieser Frage ist nun in erster Linie an zwei Faktoren zu denken: an die Natur des eintretenden Substituenten und an die Stellung (im structurchemischen Sinne), welche er in dem resultirenden activen Molekül einnimmt.

Wenn also das Drehungsvermögen in einer homologen Reihe constant bleibt, so kann diese Erscheinung zwei Ursachen haben: Entweder bleibt dabei die Natur der Substituenten, insofern sie das »optische Aequivalent« derselben beeinflussen, unverändert; oder es wird der Einfluss einer solchen Veränderung durch die entgegengesetzte Wirkung der ebenfalls veränderten Stellung verdeckt.

Um diese Alternative in irgend welchem Sinne entscheiden zu können, habe ich einige Mentholderivate aus der aromatischen Reihe auf ihr optisches Verhalten untersucht.

Es ist seit längerer Zeit bekannt[1]), dass die Phenylgruppe einen unter Umständen sehr starken Einfluss auf das Drehungsvermögen auszuüben vermag.

Nun war es mir von Interesse, zu entscheiden, ob es für das Drehungsvermögen gleichgültig sei, wenn die Phenylgruppe unmittelbar mit dem asymmetrischen Complexe des Menthols, $C_{10}H_{19}O$, verbunden, oder durch eine oder mehrere CO- resp. $CH_2$-Gruppen von demselben getrennt ist.

Um diese Frage zu beantworten, habe ich folgende Mentholester dargestellt, den Benzoësäureester, den Phenylessigester, den Phenylpropionsäureester und die drei stellungsisomeren Toluylsäureester. Sämmtliche Ester wurden aus den entsprechenden Säurechloriden durch Zusammenwirkung derselben mit Menthol, Destillation des Productes mit Wasserdampf in Gegenwart von 10 proc. Soda-Lösung

[1]) Vergl. besonders die in der ersten Abhandlung citirten Arbeiten von Guye, Freundler und Walden, auch J. H. van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raume [1894], 123.

und sorgfältiger Rectification des Rückstandes unter stark vermindertem Druck erhalten. Der Benzoësäureester, welcher schon früher von Arth [1]) dargestellt und beschrieben wurde, der Paratoluylsäureester und der Phenylpropionsäureester sind fest. Die beiden ersteren wurden in Benzollösung, der letztere auch in überschmolzenem Zustande untersucht. Die übrigen Ester sind flüssig und konnten selbst durch starke Abkühlung bisweilen nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

Die Constanten der Ester sind in der Tabelle IV angegeben[2]).

Tabelle IV.

Mentholester.

| | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ | Sdp. (15 mm) (i. D.) |
|---|---|---|---|---|
| Menthol . . . . . | — 50.0° | — 78.0 | — | — |
| Benzoylester . . . . . | — 90.9° | — 236.3 | — | 180° |
| Phenylacetylester . . . . | — 69.57° | — 190.7 | 0.9874 | 197° |
| Phenylpropionylester . . | — 56.21° | — 161.9 | 0.9851 | 203° |
| *o*-Toluylester . . . . . | — 84.42° | — 231.3 | 0.9972 | 191° |
| *m*-Toluylester . . . . . | — 87.94° | — 241.0 | 0.9931 | 197° |
| *p*-Toluylester . . . . . | — 92.15° | — 252.5 | — | 200° |
| Normale Constante der aliphatischen Reihe . . | — | — 157.8 | — | — |

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Stellung der Phenylgruppe zu dem optisch activen Complexe einen sehr starken Einfluss auf die Molekularrotation der entsprechenden Ester ausübt.

Am bedeutendsten ist die Vergrösserung des Werthes $[M]_D$ im Benzoësäureester, wo das Phenyl von dem Complexe $C_{10}H_{19}O$ nur durch eine Carbonylgruppe CO getrennt ist. Wenn wir den erhaltenen Werth 236 mit der Constante der normalen aliphatischen Reihe vergleichen, so beträgt das Increment $236 - 158 = 78$ Einheiten.

Im Phenylessigester, wo die Phenylgruppe von dem Mentholradical durch eine Kette — $CO.CH_2$ — von zwei Kohlenstoffatomen getrennt ist, wird ihr Einfluss bedeutend abgeschwächt. Das Increment beträgt hier nur $191 - 158 = 33$ Einheiten.

Endlich haben wir für den Phenylpropionsäureester einen Werth für $[M]_D$, welcher mit der Reihenconstante fast übereinstimmt.

Dagegen übt der Eintritt von $CH_3$-Gruppen in den Benzolkern entweder überhaupt keinen oder sogar einen steigernden Einfluss auf

---

[1]) Arth, Ann. Chim. Phys. [6] 7, (1886). Vergl. Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 17.

[2]) Näheres über die Eigenschaften der von mir untersuchten activen Verbindungen werde ich später in einer ausführlicheren Abhandlung mittheilen.

das Drehungsvermögen aus, wie dieses aus den Angaben für die drei isomeren Toluylsäureester hervorgeht. Wir haben somit die Möglichkeit, die echt aromatischen Säuren nach ihrem optischen Verhalten von denjenigen, welche die Carboxylgruppe in der Seitenkette enthalten, und auch sonst durchaus aliphatischen Charakter aufweisen, zu unterscheiden.

Genau dieselben Resultate ergeben sich aus den Molekularrotationen der aromatischen Ester des *l*-Amylalkohols, wenn man sie nach den Angaben von Guye und Chavanne[1]) berechnet. Sie sind in der Tabelle V enthalten.

Tabelle V.

Derivate des *l*-Amylalkohols.

| | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|
| Amylalkohol . . . . . | $-4.5^0$ | $-3.96$ |
| Benzoylester . . . . . | $+4.96^0$ | $+9.52$ |
| Phenacetylester . . . . . | $+3.84^0$ | $+7.91$ |
| Phenylpropionylester . . . | $+2.15^0$ | $+4.73$ |
| *o*-Toluylester . . . . . | $+4.55^0$ | $+9.37$ |
| *p*-Toluylester . . . . . | $+5.20^0$ | $+10.71$ |
| Normale Constante . . . . | — | $+4.33$ |
| Phenylamyläther . . . . . | $+4.01^0$ | $+6.58$ |
| Benzylamyläther . . . . . | $+1.83^0$ | $+3.26$ |
| *o*-Kresylamyläther . . . . | $+3.86^0$ | $+6.87$ |
| *p*-Kresylamyläther . . . . | $+4.26^0$ | $+7.58$ |
| Mittelwerth . . . (von *i*-Amyl- bis Cetyl-Amyläther) | — | $+1.04$ |

Nicht minder deutlich treten ähnliche Verhältnisse in den Derivaten der optisch activen Glycerinsäure[2]) hervor.

Die trisubstituirten Ester vom rein aliphatischen Typus sind linksdrehend. Z. B. der Methyldiacetylester,

$$\begin{matrix}(CH_3COO).CH_2\\(CH_3COO).CH.COOCH_3\end{matrix}$$

zeigt $[\alpha]_D = -12.04^0$; $[M]_D = -24.5$. Dagegen ist der Methyldibenzoylester rechtsdrehend $[\alpha]_D = +26.89^0$; $[M]_D = +87.2$. Nun ist aber der Methyldiphenacetylester trotz der vorhandenen Phenylgruppe linksdrehend und gehört somit dem aliphatischen Typus an. $[\alpha]_D = -16.06^0$; $[M]_D = -57.2$.

[1]) Guye und Chavanne, Bull. Soc. Chimique [3] 15, S. 177; Ida Welt: Ann. chim. phys. [7] 6, S. 115.

[2]) Frankland und Mac-Gregor, Journ. Ch. Soc. 1896, S. 104.

So stark kann unter Umständen die »schützende« Wirkung der Methylengruppe[1]) gegenüber dem verstärkenden Einflusse des Benzolkerns werden!

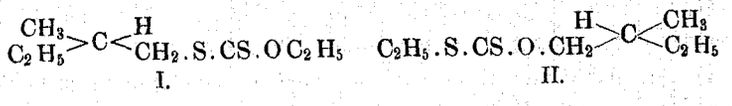
Für weitere Beispiele analoger Verhältnisse sei noch auf die Beobachtungen Freundler's (Thèse 1894) verwiesen.

Aus allen soeben zusammengestellten Thatsachen kommen wir naturgemäss zum Schlusse, dass das Maass der steigernden Wirkung, welche der Eintritt der Phenylgruppe auf das Drehungsvermögen einer activen Verbindung ausübt, durch die Entfernung dieser Gruppe von dem activen Complexe in hohem Grade bedingt wird. Unter Umständen kann der Benzolkern auch ganz wirkungslos werden, nämlich wenn er zu weit von dem activen Complexe abgetrennt liegt.

III.

Es schien mir a priori sehr unwahrscheinlich, dass der Einfluss der Stellung sich nur gegenüber der Phenylgruppe äussere. Vielmehr konnte man erwarten, dass der oben entwickelte Satz sich als allgemein gültig erweisen würde. Diese Vermuthung konnte auch wirklich auf experimentelle Weise vollkommen bestätigt werden.

Vor einigen Jahren wurde im Laboratorium des Hrn. Prof. Zelinsky in Moskau von Hrn. Brjuchonenko[2]) die interessante Beobachtung gemacht, dass der Eintritt des Schwefels in das Molekül des optisch activen Amylalkohols starke Steigerung in dem Drehungsvermögen der resultirenden Verbindungen hervorruft. Von dieser Beobachtung ausgehend, habe ich zur Entscheidung der mich interessirenden Frage zwei metamere Xanthogensäureester aus einem optisch activen Amylalkohol, welcher $[\alpha]_D = -4.45^0$ zeigte, dargestellt.



I. II.

In dem Ester I ist der schwefelhaltige Rest — S . CS — unmittelbar mit dem activen Radical $C_5H_{11}$ verbunden, im II dagegen durch die Vermittelung eines Sauerstoffatoms, und zwar im entgegengesetzten Sinne. Nach der Erfahrung in der aromatischen Reihe könnte man erwarten, dass die Molekularrotation des Esters I sich bedeutend grösser erweisen würde, als die des Esters II. Das Experiment bestätigte diese Erwartung in ganz entscheidender Weise, wie aus den nachstehenden Zahlen erhellt:

[1]) Diese Wirkung erinnert gewissermaassen an einige Beobachtungen, welche W. H. Perkin kürzlich bei der Untersuchung der magnetischen Drehung in der aromatischen Reihe gemacht hat.

[2]) Journ. Russ. Ph. Chem. Ges. 1894.

| | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|
| Ester I | $+15.02^0$ | +28.8 | 1.0184. |
| Ester II | $+6.32^0$ | +12.1 | 1.0167. |

Zu ähnlichen Ergebnissen führte die Untersuchung einer anderen Schwefelverbindung, nämlich des Schwefligsäureamylesters, $SO(OC_5H_{11})_2$. Derselbe wurde aus $SOCl_2$ und Amylalkohol von $[\alpha]_D = -4.45^0$ dargestellt und durch Fractioniren in Vacuo leicht rein erhalten. Er siedete unter 15 mm Druck bei 127°. Folgende Constanten wurden für ihn ermittelt.

$$[\alpha]_D = +4.03^0. \quad [M]_D = +8.95. \quad d_4^{20} = 0.9841.$$

Da im Molekül $SO(OC_5H_{11})_2$ zwei optisch active Amylradicale enthalten sind, so berechnet sich nach dem Gesetze der optischen Superposition, welches von Guye[1]) entdeckt und von Walden[2]) einer eingehenden Prüfung unterzogen worden war, für dieselbe Verbindung mit einem activen Radical $SO<\begin{matrix}OC_5H_{11}{}^a\\OC_5H_{11}{}^i\end{matrix}$ der Werth $[M]_D = +4.48$, welcher mit der Mittelconstante der aliphatischen Ester $[M]_D = +4.33$ fast übereinstimmt.

Unter Umständen kann also der Eintritt eines Schwefelatoms überhaupt keinen merklichen Einfluss auf das Drehungsvermögen ausüben[3]).

Somit kann mit grosser Wahrscheinlichkeit der oben für die Phenylgruppe entwickelte Satz verallgemeinert und in folgender Form ausgesprochen werden: Je näher ein inactiver Substituent zu einem asymmetrischen Complexe sich befindet, desto bedeutender ist seine optische Wirkung. Mit allmählicher Entfernung wird dieselbe stufenweise abgeschwächt, um schliesslich ganz zu verschwinden.

Von dem Standpunkte dieses »Stellungsgesetzes« ist die Ursache der in homologen Reihen auftretenden Constanz der Molekulardrehung ganz verständlich und lässt sich aus dem Gesetze leicht herausfolgern.

Wenn der Einfluss der in das active Molekül eintretenden Atomgruppen auf das Drehungsvermögen eine räumliche Grenze hat, so ist es ganz verständlich, dass für die Molekularrotation eines beliebigen Gliedes einer homologen Reihe nur diejenigen Atomgruppen maass-

[1]) Guye und Gautier, Compt. rend. 119, 740 (1894); ibid. 120 (1895).

[2]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 705 (1895). Vgl. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume. [1894], S. 119.

[3]) Allerdings kann hier auch der Zustand des Schwefels eine gewisse Rolle spielen. Mit dieser Frage habe ich mich indessen nicht beschäftigt, da nach gefl. Privatmittheilung die Arbeit über die optische Activität der Schwefelverbindungen von dem Verf. fortgesetzt wird, und andererseits mich dieselben nur insofern interessirten, als sie mir die Möglichkeit boten, an einem anderen Beispiel das für die Phenylgruppe gefundene Verhältniss zu prüfen.

gebend sein können, welche in der unmittelbaren Nähe des asymmetrischen Complexes sich befinden; alle anderen sind dagegen ohne oder fast ohne Bedeutung. Jenseits gewisser Grenzen wird somit weiterer Eintritt der $CH_2$-Gruppen keine merklichen Veränderungen in den Werthen von $[M]_D$ verursachen können. Eine andere praktische Folgerung, welche sich aus demselben Gesetze ergiebt, besteht darin, dass es unumgänglich nothwendig ist, um eine vergleichbare optische Untersuchung verschiedener inactiver Atome resp. Radicale auszuführen, dieselben möglichst unmittelbar an den betreffenden asymmetrischen Complex zu binden, wenn man nicht Gefahr laufen will, die Wirkung des zu untersuchenden Substituenten mit derjenigen der Atomgruppen, welche ihn von dem asymmetrischen Complexe abtrennen, zu verwechseln.

Das bisher nur in qualitativer Form aufgestellte Stellungsgesetz zu präcisiren und dasselbe in verschiedenen Fällen zu prüfen, soll die nächste Aufgabe meiner Untersuchungen werden. Von besonderem Interesse ist für mich auch das optische Studium solcher (namentlich der metallorganischen) Verbindungen[1]), in welchen verschiedene Atome unmittelbar mit dem activen Theile des Moleküls verbunden sind. In solchen Fällen sind besonders starke, und was noch wichtiger ist, unter einander vergleichbare Veränderungen im Drehungsvermögen zu erwarten. Somit wird auch die Entscheidung der Frage über den Zusammenhang des »optischen Aequivalentes« eines chemischen Elements mit der Stellung desselben im periodischen System ermöglicht.

---

## 292. J. T. Hewitt und H. E. Stevenson: Ueber einige von Wroblewski's Bromparatoluidin ($C_6H_3Br(CH_3).NH_2$, 1 : 3 : 6)[2]) ableitbare Azophenole.

[IV. Mittheilung von J. T. Hewitt über Azoverbindungen.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Wir werden hier in aller Kürze einige Verbindungen beschreiben, welche wir zur Indulinbildung benutzt haben.

### Bromtoluolazophenol,

$C_6H_3Br(CH_3).N:N.C_6H_4.OH$ ($Br : CH_3 : N_2 = 1 : 3 : 6$).

60 g Bromtoluidinchlorhydrat werden in heisser verdünnter Salzsäure (70 g Salzsäure von 36 pCt. und 500 ccm Wasser) gelöst, schnell unter Umschwenken erkalten gelassen — man sorgt für mög-

[1]) Diesbezügliche Untersuchungen einiger Quecksilberverbindungen sind bereits in Angriff genommen.

[2]) Ann. d. Chem. 168, 183.

lichst feine Vertheilung des sich ausscheidenden Salzes —, durch Hinzufügen von Eisstückchen auf — 5° abgekühlt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 23 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser diazotirt. Um Harzausscheidung zu vermeiden, darf man die Temperatur nicht über 0° steigen lassen. 10 Minuten, nachdem alles Nitrit zugegeben ist, wird die Diazolösung langsam in eine aus 27 g Phenol, 80 g Aetzkali und 600 ccm Wasser bereitete, ebenfalls auf 0° gekühlte Lösung einfliessen gelassen. Ist die Kuppelung beendet, so filtrirt man vom Disazokörper ab und schlägt das Azophenol im Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure nieder. Das Azophenol wird durch Auflösen in Eisessig und Ausspritzen mit Wasser gereinigt; es wird so in sehr schönen hellgelben Blättchen vom Schmp. 104° [1]) gewonnen. Die Analyse zeigte die Anwesenheit von einem halben Molekül Wasser.

$(C_{13}H_{11}BrN_2O)_2H_2O$. Ber. C 52.00, H 4.00, N 9.33.
Gef. » 51.70, » 3.93, » 9.94.

Wird die Substanz auf 70° gehalten, so geht sie in die rothe wasserfreie Modification über; wegen der schon beim Orthochlorbenzolazophenol [2]) gemachten Erfahrung haben wir auf eine Analyse verzichtet. Die Substanz ist in Aceton, Aether, Alkohol und Eisessig leicht löslich, löslich in Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Toluol, wird aber nur wenig von Schwefelkohlenstoff und Ligroïn aufgenommen.

Das Acetat, $C_6H_3Br(CH_3).N:N.C_6H_4.OCOCH_3$,
wird durch einstündiges Kochen mit dem fünffachen Gewicht an Essigsäureanhydrid erhalten. Gelbe Krystalle vom Schmp. 84—85° aus Alkohol; in den meisten organischen Solventien löslich.

$C_{15}H_{13}BrN_2O_2$. Ber. C 54.05, H 3.90.
Gef. » 54.05, » 3.78.

Das Benzoat, $C_6H_3Br(CH_3).N:N.C_6H_4.OCOC_6H_5$,
nach Schotten-Baumann hergestellt, scheidet sich aus siedendem Alkohol in rothen Nadeln vom Schmp. 137—139° aus.

$C_{20}H_{15}BrN_2O_2$. Ber. C 60.76, H 3.80, N 7.09.
Gef. » 60.50, » 4.08, » 7.95.

Das Benzolsulfonat, $C_6H_3Br(CH_3).N:N.C_6H_4.O.SO_2.C_6H_5$,
wird durch Schütteln der alkalischen Lösung des Azophenols mit Benzolsulfochlorid bereitet. Orange Blättchen vom Schmp. 115° aus Alkohol.

$C_{19}H_{15}BrN_2SO_3$. Ber. S 7.42. Gef. S 7.71.

Das Bromtoluolazophenol liefert ferner ein Chlorhydrat durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine benzolische Lösung; dasselbe wird leicht durch Wasser, unter Bildung der wasserhaltigen Modification, zersetzt.

[1]) Uncorrigirt, wie sämmtliche Schmelzpunkte in dieser Mittheilung.
[2]) Diese Berichte 28, 799.

Das Baryumsalz des Azophenols ist aus viel heissem Wasser umkrystallisirbar.

Bromtoluolazo-α-naphtol, $C_6H_3Br(CH_3) . N:N . C_{10}H_6 . OH$, wurde durch Eingiessen einer diazotirten Lösung des Bromtoluidinchlorhydrats in eine alkalische Lösung von α-Naphtol nur in schlechter Ausbeute gewonnen. Aus 20 g des Chlorhydrats erhielten wir nur 7 g des reinen Azokörpers neben 18 g der Disazoverbindung. Die von letzterer abfiltrirte Lösung wurde mit Säure versetzt, das gewaschene und getrocknete Azophenol in Chloroform aufgenommen und mit Ligroïn als schöne dunkelrothe Krystalle vom Schmp. 160° ausgefällt. Wahrscheinlich würde man nach dem Verfahren von Witt und Dedichen[1]) eine bessere Ausbeute erzielen, die Methode hat sich bei der Herstellung von o-Chlorbenzolazo-α-naphtol vorzüglich bewährt.

$C_{17}H_{13}BrN_2O$. Ber. N 8.21. Gef. N 8.10.

Das Azonaphtol wird sehr leicht von Aceton, Aether, Benzol und seinen Homologen, Chloroform und Schwefelkohlenstoff aufgenommen, wird auch von Aethylalkohol, Anilin, Eisessig und Nitrobenzol gelöst, ist aber in Ligroïn nur spurenweise löslich.

Das Acetat, $C_6H_3Br(CH_3) . N:N . C_{10}H_6 . OCOCH_3$, scheidet sich aus Alkohol als kleine braune Krystalle vom Schmelzpunkt 155° aus.

$C_{19}H_{15}BrN_2O_2$. Ber. C 59.53, H 3.92.
Gef. » 60.22, » 4.25.

Das Benzoat, $C_6H_3Br(CH_3) . N:N . C_{10}H_6 . OCOC_6H_5$, wurde in schlechter Ausbeute nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren erhalten. Dunkle glänzende Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 150°.

$C_{24}H_{17}BrN_2O_2$. Ber. C 64.72, N 3.82.
Gef. » 64.94, » 4.02.

Bromtoluolazosalicylsäure,
$C_6H_3Br(CH_3) . N:N . C_6H_3(OH) . COOH$,
wird durch Eingiessen von diazotirtem Bromtoluidin in eine alkalische Salicylsäurelösung in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte die Säure den Schmp. 228°.

$C_{14}H_{11}BrN_2O_3$. Ber. N 8.36. Gef. N 9.00, 8.69.

Die neutrale Lösung der Säure giebt mit Metallsalzen folgende Niederschläge: mit Silbernitrat einen braungelben, mit Bleinitrat einen blassgelben, krystallinischen, mit Mercuronitrat einen blassgelben, mit Mercurichlorid einen gelben, mit Kupfersulfat einen braungelben, mit Ferrichlorid einen schwarzen und mit Magnesiumsulfat, Chlorcalcium und Chlorbaryum hellgelbe, krystallinische Niederschläge.

[1]) Diese Berichte 30, 2655.

Der Methylester, $C_6H_3Br(CH_3).N:N.C_6H_3(OH).COOCH_3$, wurde durch fünfstündiges Kochen von 1 g Säure, 10 ccm Methylalkohol und 1 g concentrirter Schwefelsäure unter Rückfluss erhalten. Der auf übliche Weise gereinigte Ester schmilzt bei 134° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich.

$C_{15}H_{13}BrN_2O_2$. Ber. C 51.58, H 3.72.
Gef. » 52.04, » 3.19.

Der Aethylester, $C_6H_3Br(CH_3).N:N.C_6H_3(OH).COOC_2H_5$, auf entsprechende Weise hergestellt, schmilzt bei 116° und besteht aus langen gelben Nadeln, welche ebenfalls in den meisten Solventien löslich sind.

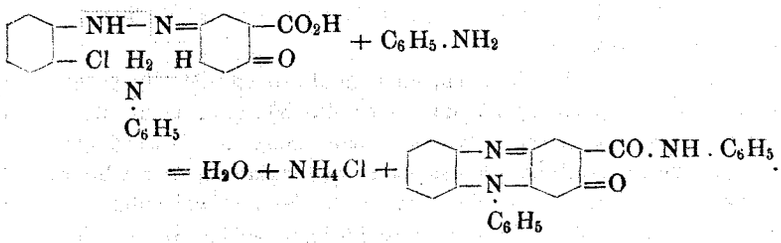
East London Technical College.

---

## 293. J. T. Hewitt und H. E. Stevenson: Die Einwirkung von α-Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicylsäure.

(Eingegangen am 25. Juni.)

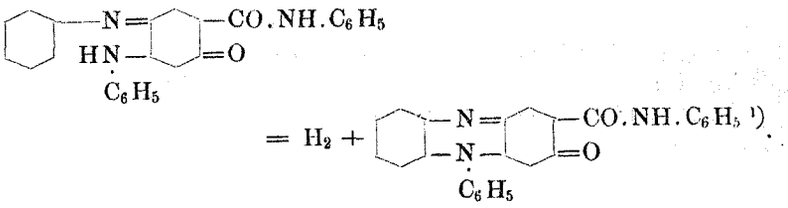
In einer vor zwei Jahren in der englischen Chemical Society[1]) mitgetheilten Abhandlung haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Anilin auf *o*-Chlorbenzolazosalicylsäure beim Siedepunkte des ersteren ein Körper entsteht, welchem wir, seiner Zusammensetzung und Unlöslichkeit in Alkalien nach, die Constitution eines Aposafranoncarbonsäureanilids zuertheilt haben. Da wir keine dem Azophenin entsprechende Substanz beobachten konnten und Chlorammonium unter den Reactionsproducten in reichlicher Menge fanden, so glaubten wir die Entstehung des Anilids durch folgendes Formelbild, in welchem wir die Azosäure nach der tautomeren Chinonhydrazonformel schrieben, veranschaulichen zu dürfen:



Wird indessen eine dem Azophenin entsprechende, aber nicht isolirbare Substanz gebildet, so kann man die Reaction ohne eine Veränderung der von Fischer und Hepp dem Azophenin zuertheilten

[1]) Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1257.

Constitution nur durch folgende Annahme erklären. Bekanntlich liefert das Sulfanilsäureazodiphenylamin durch Erhitzen mit Anilin kein sulfonirtes Azophenin, sondern Azophenin selbst. Eine ähnliche Verdrängung des *o*-Chloranilins durch Anilin könnte auch vielleicht bei der *o*-Chlorbenzolazosalicylsäure stattfinden; es würde zunächst ein Analogon des Azophenins gebildet, welches durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen in das Anilid übergehen könnte.



Um die Frage näher zu prüfen, haben wir die Einwirkung von *α*-Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicylsäure studirt. Wird der Bromtolylrest durch Naphtyl ersetzt, so sollte man ein Naphtophenazinderivat bekommen; ist aber unsere Auffassung der Reaction die richtige, so durfte man die Entstehung eines Toluphenazinderivats erwarten. Wir haben daher 1 Theil der Azosäure mit 4 Theilen *α*-Naphtylamin und 1 Theil Naphtylaminchlorhydrat auf 150—160° im Schwefelsäurebade erhitzt; sobald die Schmelze eine reine purpurne Färbung zeigte, wurde die Reaction beendet. Dieselbe nimmt $^3/_4$ bis 1 Stunde in Anspruch. Behufs Reinigung der Schmelze wurde sie mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, bis eine Probe des Filtrats nicht mehr einen Naphtylamingehalt zeigte; dann wurde sie zunächst mit kochender verdünnter Natronlauge wiederholt behandelt, um etwas alkalilösliche Substanz zu entfernen, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz zeigte noch einen Halogengehalt; durch fractionirte Ausscheidung aus alkoholischer oder aus Essigsäurelösung konnten wir keine halogenfreie Verbindung erhalten.

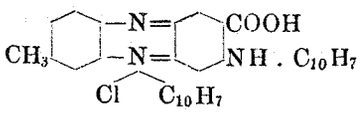
Als wir jedoch erkannten, dass das Halogen nicht Brom, sondern Chlor war, folgerten wir, dass hier das Halogen nicht im Kerne, sondern am Stickstoff gebunden sein musste. Wir fanden sogleich eine leichte Reinigungsmethode dieser Substanz, welche nur mit geringem Verluste verbunden ist. Das Chlorid wird durch kurzes Kochen mit alkoholischem Kali und Eingiessen in Wasser in einen halogenfreien Niederschlag verwandelt; das Kali ist aber durch

[1]) Wir halten es jetzt für wahrscheinlicher, dass das am Kerne gebundene Hydroxyl durch einen Anilinrest ersetzt wird, von dieser Möglichkeit wird später die Rede sein.

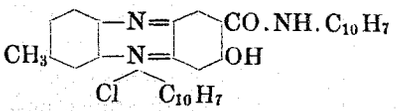
tüchtiges Waschen, selbst bei längerem Kochen mit Wasser nicht zu entfernen, diese Thatsache spricht für die Bildung eines schwerlöslichen Kaliumsalzes. Wird nun der Niederschlag in Eisessig aufgenommen und mit Wasser versetzt, so wird eine Ausscheidung nur durch ziemlich grossen Wasserzusatz hervorgerufen, das Chlorid wird aber durch Zusatz von concentrirter Salzsäure momentan und fast vollständig als deutlich krystallinischer, schwerer Niederschlag ausgeschieden. Nach dem Waschen und Trocknen stellt dasselbe ein violettes Krystallpulver dar. Die Analyse zeigte, dass die Substanz die Zusammensetzung $C_{34}H_{24}ClN_3O_2$ besitzt.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 75.35, | H 4.43, | N 7.76, | Cl 6.56. |
| Gef. | » 76.14, 76.20, | » 4.69, 4.41, | » 7.80, 7.77, | » 6.99. |

Wir hatten freilich eine Substanz von der Formel $C_{34}H_{23}N_3O_2$ oder $C_{37}H_{35}N_3O_2$ erwartet, statt dieser haben wir das Chlorhydrat der ersteren erhalten. Die Festigkeit, mit welcher die Säure gebunden ist, erinnert sowohl an die Safranine, als auch an die von Kehrmann entdeckten Phenylphenazoniumverbindungen [1]), wir sind daher geneigt, der Substanz die Formel



und nicht



zu ertheilen und ihre Entstehung durch die Gleichung

$$CH_3 . C_6H_3Br . N:N . C_6H_3(COOH)(OH) + C_{10}H_7 . NH_2 + C_{10}H_7NH_3Cl = H_2O + NH_4Br + C_{34}H_{24}ClN_3O_2$$

darzustellen [2]). Bei dem Auskochen mit Salzsäure wird etwa vorhandenes Brom zum grössten Theile durch Chlor ersetzt, die vollständige

[1]) Diese Berichte **29**, 2316, 2967.

[2]) Fischer und Hepp (diese Berichte **29**, 2755) betonen ebenfalls auf Grund der schwachen Basicität der Indone, dass das am Kerne gebundene Hydroxyl durch einen Aminorest ersetzt wird, und nicht die Carboxylgruppe in alphylirtes Amid übergeführt wird, was eine weitere Stütze in der Einwirkung von α-Naphtylamin auf Bromtoluolazophenol erhält.

5 g des betreffenden Azophenols wurden während 2 Stunden mit 20 g Naphtylamin und 5 g seines Chlorhydrates geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde wiederholt mit Salzsäure ausgekocht, um die Entfernung des überschüssigen Naphtylamins zu bewirken. Der Rest wurde zunächst mit Wasser gewaschen, in einem Mörser mit Ammoniaklösung zerrieben, wieder gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Anwesenheit von Chlor wurde

Umwandlung in das Chlorid wird natürlich bei dem Versetzen der Essigsäurelösung der Base mit Chlorwasserstoff bewerkstelligt. Das Salz ist in Wasser und in Kohlenwasserstoffen so gut wie unlöslich, wird dagegen von Aceton mit röthlicher und von Anilin, Eisessig und Alkohol mit violetter Farbe aufgenommen. Die alkoholische Lösung ist aber fast blau, während die Lösung in Nitrobenzol einen noch reineren blauen Ton zeigt.

Die Isolirung der freien Base in reinem Zustande gelang uns nicht. Kocht man das Chlorhydrat mit alkoholischem Kali, so wird beim Eingiessen in Wasser ein Niederschlag erhalten, die Lösung wird immer blau. Obwohl der Niederschlag sich als halogenfrei erweist, enthält er noch immer anorganische Bestandtheile, welche auf keine Weise zu entfernen sind, ohne dass man die Base in ein Salz überführt. Wir haben das Halogen auch durch Zusammenreiben mit feuchtem Silberoxyd entfernt und die freie Base mit Alkohol aufgenommen; auch auf diese Weise haben wir keine aschefreie Verbindung erhalten. Auf die Darstellung der Base in reinem Zustande haben wir daher verzichtet.

Für die Darstellung der unten beschriebenen Salze haben wir die mit alkoholischem Kali erhaltene Substanz in Essigsäure gelöst und mit Säuren versetzt.

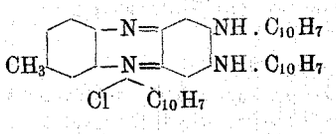
Bromid. Durch Versetzen einer Eisessiglösung der Base mit Bromwasserstoff wird das Bromid als Krystallpulver gefällt, anscheinend mit etwas Acetat gemischt. Wird dasselbe jedoch abfiltrirt, mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure angerührt, wieder abfiltrirt und bei 110° getrocknet, so erhielt man das reine Bromid.

$C_{34}H_{24}N_3O_2Br$. Ber. Br 13.65. Gef. Br 14.47, 13.04.

In kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr schwer löslich.

---

qualitativ nachgewiesen; bei der Verbrennung erhielten wir Zahlen, welche auf die Formel




stimmen.

$C_{43}H_{31}N_4Cl$. Ber. C 80.81, H 4.85.
Gef. » 80.94, 80.27, » 4.70, 5.13.

Die Substanz zeigte Eigenschaften, welche denen des Phenylindulinchlorhydrats entsprechen.

Es wird hier wahrscheinlich ein Naphtalido-naphtyl-toluphenazoniumsalz gebildet, in welchem das orthoständige Wasserstoffatom durch eine Naphtylaminogruppe ersetzt ist. Die aus der Azosalicylsäure entstehende Substanz erleidet diese weitere Ersetzung nicht, weil sie durch die *o*-Carboxylgruppe geschützt wird.

Jodid. Ebenfalls als ein violetter, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Demselben haftet Jod sehr stark an; selbst bei Benutzung einer frisch dargestellten Jodwasserstofflösung ist ein zu hoher Jodgehalt nicht zu vermeiden.

Nitrat. Durch Versetzen der essigsauren Lösung der Base mit Salpetersäure als krystallinischer Niederschlag erhalten. In Wasser sehr schwer löslich.

$C_{34}H_{24}N_4O_5$. Ber. N 9.86. Gef. N 10.53.

Sulfat. Die Base oder ihre Salze lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünstichiger Indigofarbe. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in rothviolet über, schliesslich wird bei genügendem Wasserzusatz das Sulfat in Form violetter Kryställchen erhalten. Dieser Farbenwechsel zeigt eine gewisse Analogie mit den bei den Safraninen beobachteten Veränderungen. Das ausgefällte Salz wurde für die Analyse abfiltrirt, gut ausgewaschen, wieder mit viel Wasser ausgekocht, abfiltrirt, gewaschen, auf Thon gestrichen und bei 110° getrocknet. Das so erhaltene neutrale Sulfat ist in Wasser nur wenig löslich.

$(C_{34}H_{23}N_3O_2)_2SO_4$. Ber. S 2.89. Gef. 2.85.

Es ist somit bewiesen, dass durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicylsäure nur das Bromatom abgeschieden wird, ohne dass eine Verdrängung des Bromtolylrestes durch die Naphtylgruppe bewerkstelligt wird. Ich hoffe, in der nächsten Zeit über die Einwirkung von Basen auf *o*-Chlorbenzolazo-α-naphtol berichten zu können.

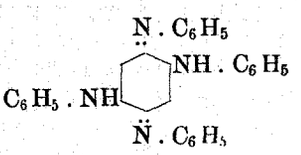
East London Technical College.

---

## 294. J. T. Hewitt und H. E. Stevenson: Notiz über Azophenin.

(Eingegangen am 25. Juni).

Bekanntlich haben Fischer uud Hepp vor mehreren[1]) Jahren die Structurformel



für das Azophenin aufgestellt. Die Hauptstütze dieser Formulirung liegt in der Verseifung durch alkoholische Schwefelsäure, wobei das Aethoxyanilino-chinon-phenylimid von Zincke und Hagen[2]) gebildet

[1]) Diese Berichte 21, 676. [2]) Diese Berichte 18, 788.

wird. Die genannten Forscher drücken die Reaction durch die Gleichung

$$C_6H_2(NC_6H_5)_2(NH.C_6H_5)_2 + H_2O + C_2H_5.OH = 2\,C_6H_5.NH_2 + C_6H_2O(NC_6H_5)(NH.C_6H_5)(OC_2H_5)$$

aus.

Es könnte auch eine weniger symmetrisch gebaute Verbindung, das Diphenylamino-anilinochinonimidphenylimid, $C_6H_2(:NC_6H_5)(:NH)(N[C_6H_5]_2)(NH.C_6H_5)$, entstehen. In diesem Falle sollte man unter den Spaltungsproducten Ammoniak und Diphenylamin statt Anilin finden. Wir haben die Möglichkeit dieser Formulirung für Azophenin in Betracht gezogen, da wir, wie in der voranstehenden Abhandlung gezeigt worden ist, durch Einwirkung von $\alpha$-Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicylsäure ein Naphtyltoluphenazinderivat erhalten haben. Wir könnten sodann die Ueberführung der Azosäure in das Azinderivat folgendermaassen veranschaulichen:

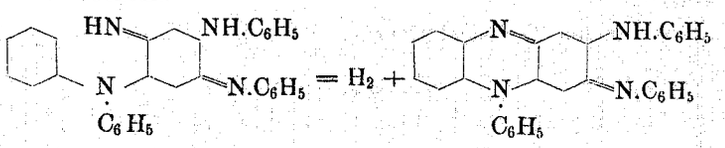
$CH_3.C_6H_3Br.NH.N:C_6H_3(COOH):O$

$$\longrightarrow CH_3.C_6H_3Br.\overset{HN}{NH}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}COOH\\O\end{matrix}$$

$$\longrightarrow CH_3.C_6H_3Br.N\!<\!\begin{matrix}HN\!>\!C_6H_2\!<\!COOH\\C_{10}H_7\end{matrix}\!>\!N.C_{10}H_7$$

$$\longrightarrow CH_3.C_6H_3\!<\!\begin{matrix}N\\N(C_{10}H_7)\end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}COOH\\N.C_{10}H_7\end{matrix}$$

welcher Reaction die Ueberführung von Azophenin in Phenylindulin nach dem Schema




entsprechen würde.

Eine Untersuchung des Azophenins hat jedoch gezeigt, dass nur die symmetrische Formel von Fischer und Hepp für das Azophenin zulässig ist. Wir haben den Verseifungsversuch genau nach den Angaben der genannten Forscher ausgeführt; bei dem Verdünnen mit Wasser haben wir ebenfalls die Entstehung eines grünen Niederschlags beobachtet. Trotz einer gründlichen Untersuchung konnten wir darin keine Spur von Diphenylamin finden, ebenso wenig konnten wir im Filtrat die Anwesenheit von Ammoniak nachweisen.

Um einen endgültigen Beweis für die Richtigkeit der Fischer-Hepp'schen Auffassung zu bringen, haben wir auch das Hydrazophenin in den Kreis der Untersuchung gezogen. Ist die symmetrische Formel für Azophenin die richtige, so können bei der Reduction nur zwei weitere secundäre Ammoniakgruppen entstehen; käme aber dem Azophenin die oben vermuthete unsymmetrische

Constitution zu, so sollte das Hydrazophenin eine primäre Aminogruppe enthalten.

Ein Diazotirungsversuch gab aber ein negatives Resultat. 0.44 g sehr fein vertheiltes Hydrazophenin wurden in einem von Aussen gut gekühlten Gemisch von 1 g concentrirter Salzsäure und 5 g Wasser suspendirt und mit einer Lösung von 1 g Kaliumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Obwohl die Substanz im Aussehen verändert wurde, blieb sie jedoch ungelöst; die filtrirte Lösung gab mit einer Lösung von 0.15 g β-Naphtol in 10 ccm 10-procentiger Natronlauge keinen Farbstoff. Es ist daher kein Diazoniumsalz gebildet worden, woraus man schliessen kann, dass das Hydrazophenin keine primäre Aminogruppe enthält und dem Azophenin die symmetrische Formel zukommt.

Um die Art der Veränderung des Hydrazophenins durch Einwirkung von salpetriger Säure kennen zu lernen, haben wir den Versuch in Essigsäurelösung unter Zugabe von Salzsäure und Anwendung von 4 Molekülen Nitrit wiederholt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Waschen und Trocknen mit Chloroform behandelt, wobei etwas in Lösung ging. Der Rückstand wurde wiederholt mit Chloroform ausgezogen und bestand aus grünen Nadeln, welche unscharf gegen 230 — 235° schmolzen. Bei der Analyse gab die Substanz folgende Zahlen:

C 72.13, 72.88. H 5.47, 5.31. N 11.74, 12.02.

Die Chloroformlösung wurde mit Ligroïn niedergeschlagen, durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens wurde endlich eine rothbraune Substanz von constantem Schmp. 222° erhalten.

C 70.59, H 5.95, N 14.75, 15.45.

Die Constitution dieser zwei Substanzen ist nicht ermittelt worden, sie haben uns kein weiteres Interesse geboten.

East London Technical College.

---

## 295. Wiktor Syniewski: Ueber die lösliche Stärke. II.

(Eingegangen am 27. Juni.)

In weiterer Verfolgung der Studien über die von mir mittels Natriumsuperoxyd dargestellte Stärke erhielt ich Resultate, die sich wie folgt zusammenfassen lassen.

Durch wiederholte fractionirte Fällung des Körpers aus wässriger Lösung mittels Alkohol und darauffolgende Polarisation überzeugte ich mich, dass die erhaltene lösliche Stärke einen einheitlichen Körper darstellt. Hierauf wandte ich mich der weiteren Untersuchung des Körpers zu.

Auf Grund zahlreicher Bestimmungen habe ich endgültig das Drehungsvermögen der löslichen Stärke zu $[\alpha]_D^{20} = 195.3$ in 10-procentiger Lösung bestimmt. Die näheren Ergebnisse dieser Untersuchungen, die von meinen früheren Angaben[1]) abweichen, hoffe ich in Bälde a. a. O. zu bringen. Ich habe bereits früher angegeben, dass man 12.5-procentige Stärkelösungen erhalten kann; jetzt kann ich noch beifügen, dass sich in so concentrirten Lösungen noch weitere Mengen des Körpers auflösen, dass diese concentrirten Lösungen jedoch nicht vollkommen klar sind und sich deshalb polarimetrisch nicht untersuchen lassen; mit der Zeit trüben sie sich immer mehr und scheiden zuletzt einen weissen Niederschlag ab, der andere Eigenschaften als die lösliche Stärke hat. Der abgeschiedene Niederschlag ist unlöslich in Wasser. Mit Wasser viele Male und vollkommen ausgewaschen, hierauf mit absolutem Alkohol und Aether entwässert und schliesslich im Exsiccator getrocknet, ergab er bei der Analyse:

C 43.91, 43.84, H 6.61, 6.79 pCt.,

während der ursprüngliche Körper die procentische Zusammensetzung

C 42.90, 42.87, H 6.56, 6.59 pCt.,

besitzt.

Der unlösliche Niederschlag ist also offenbar durch Wasserabspaltung aus dem löslichen Körper entstanden. Der unlösliche Körper ensteht immer, wenn die Concentration der Lösung einen gewissen Punkt überschreitet. Diese Thatsache erklärt die oftmals beobachtete Erscheinung, dass bei unvorsichtiger Darstellung selbst von verdünnten Lösungen der löslichen Stärke Trübung auftritt. Trägt man die lösliche Stärke in kochendes Wasser ein, so erhält man eine klare Lösung auch mit grösseren Stärkemengen. Diese Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und erstarrt bald zu einer halbfesten gelatinirenden Masse, die einem erstarrten Kleister aus gewöhnlicher Stärke vollkommen ähnlich ist. Die erstarrte Masse löst sich beim Erwärmen wieder auf und giebt eine in der Wärme klare Lösung, die nach dem Erkalten von Neuem erstarrt. Der aus der erstarrten Masse abgeschiedene und wie oben gereinigte Körper zeigt dieselbe Zusammensetzung, wie der aus kalter Lösung abgeschiedene Körper.

Dieses Reversionsproduct ist seinem Aussehen und Verhalten nach vielleicht mit dem Körper identisch, der sich bei der Behandlung der Kartoffelstärke bei Hochdruck bildet, indem die Stärke zuerst in Lösung geht und sich beim Erkalten gelatineartig ausscheidet.

Verhalten der löslichen Stärke gegen Barytwasser. Eine kalte Lösung von löslicher Stärke wurde mit überschüssiger Barytlösung versetzt, der Niederschlag rasch abfiltrirt, dann mit Al-

[1]) Diese Berichte 30, 2415.

kohol gewaschen und schliesslich nach der Behandlung mit absolutem Aether im Exsiccator getrocknet. Der erhaltene Körper stellt ein weisses Pulver vor. Bei der Analyse erhielt man für BaO = 22.95 und 22.99 pCt.

Die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ . BaO verlangt für BaO 23.2 pCt.

Asboth[1]) erhielt einen Niederschlag, der nur 19.10 pCt. BaO enthielt, also einer Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ . BaO entsprach.

Acetylirung von löslicher Stärke. Lösliche Stärke wurde mit Baryumcarbonat vermischt und hierauf mit Acetylchlorid im Einschmelzrohre durch 4 Stunden auf 120°, zuletzt 140° erhitzt. Der Inhalt wurde in Chloroform eingetragen und die Lösung abfiltrirt. Dem Filtrate wurde nur soviel Ligroïn (Sdp. 70—90°) zugesetzt, bis sich ein Niederschlag zu bilden anfing. Es setzte sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes eine harzige Schmiere ab, und die Flüssigkeit nahm eine hellere Farbe an. Nach mehrmaliger Hinzugabe von kleinen Ligroïnmengen und Abgiessen der Flüssigkeit zeigte dieselbe nur noch eine schwach gelbe Färbung. Aus dieser Lösung wurde nun durch Zugabe einer entsprechenden Menge von Ligroïn ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, welcher dann auf dem Filter gesammelt und mit wenig Ligroïn gewaschen wurde.

Im Exsiccator getrocknet, stellt das Product ein äusserst feines, weisses (mit einem Stich in's Gelbliche), amorphes Pulver vor, das bei 110—120° im Röhrchen zu einem dickflüssigen Tropfen schmilzt. Der Körper ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, wenig löslich in Ligroïn.

$C_{18}H_{25}O_{16}(COCH_3)_7$. Ber. C 48.12, H 5.76.
Gef. » 48.18, 48.21, » 5.40, 5.52.

Durch Verseifung der Verbindung mittels $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure im Einschlussrohre bei 140° erhielt man aus derselben 52.8 pCt. Säure auf Essigsäure berechnet, während die oben angeführte Formel 52.6 pCt. verlangt.

Benzoylirung der löslichen Stärke. Da die Zusammensetzung des Acetylproductes nicht besonders stark von der Zusammensetzung der löslichen Stärke abweicht und eine eventuelle Verunreinigung von grösserem Einflusse auf die Analyse sein konnte, wurde versucht, ein Benzoylproduct zu erhalten, um über die Anzahl der unter diesen Bedingungen ersetzbaren Hydroxyle eine Vorstellung zu gewinnen.

Das Benzoylproduct wurde vollkommen analog dem vorigen erhalten. Es ist ein weisses amorphes Pulver, das über 120° schmilzt.

[1]) Cöthener Chem. Ztg. 1887, 785.

$C_{18}H_{25}O_{16}(COC_6H_5)_7$. Ber. C 65.25, H 4.87.
Gef. » 65.36, 65.06, » 4.68, 4.64.

Aus den Analysen wäre also zu schliessen, dass im kleinsten möglichen Molekül der untersuchten Acetyl- und Benzoyl-Producte sieben Hydroxylwasserstoffe durch Säurereste vertreten sind.

Da sowohl das Acetylproduct als auch das Benzoylproduct in Eisessig leicht löslich sind, wurde versucht, ihre Molekulargrösse nach der Raoult'schen Gefriermethode zu bestimmen. Für das Acetylderivat erhielt ich die Zahl 773, während die oben angegebene Formel 798 verlangt. Das Benzoylderivat ergab die Zahl 880 anstatt 1148[1]). Diese Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dass den Acetyl- und Benzoyl-Producten nicht ein Vielfaches der obigen Formel zukommt.

Aus diesen Ergebnissen kann man jedoch keinen Schluss auf die Molekulargrösse der löslichen Stärke machen, da es mir durch Verseifung des Acetylproductes nicht gelang, lösliche Stärke zu regeneriren.

Inversion von löslicher Stärke durch Salzsäure. 2.7315 g löslicher Stärke wurden mit 20 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.125) während 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, neutralisirt und zu 500 ccm aufgefüllt. 25 ccm dieser Lösung = 0.1365 g löslicher Stärke gaben bei der Reduction der Fehling'schen Lösung I. Cu = 0.279 g, II. 0.278 g, was 0.1450 g bezw. 0.1444 g Dextrose entspricht. Wenn die einfachste Formel der löslichen Stärke $C_{18}H_{32}O_{16}$ ist, sollte man theoretisch 0.146 g Dextrose erhalten. Man erhielt also durch Inversion 99.3 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Inversion durch Wasser unter Druck. Die Umwandlung von löslicher Stärke in reducirende Körper durch Wasser unter Druck ist eine nur geringe. Bei sechsstündiger Erwärmung einer Stärkelösung auf 140—145° beträgt das Reductionsvermögen des Productes nur 3.99 pCt. auf Dextrose berechnet.

Inversion durch Diastase. Je 10 ccm einer zweiprocentigen Stärkelösung versetzte man mit je 1 ccm einer einprocentigen Diastaselösung (aus käuflicher Diastase) und hielt eine gewisse Zeit bei Zimmertemperatur (16°).

Hierauf wurden 15 ccm siedenden Wassers hinzugesetzt, rasch zum Kochen erhitzt und mit 50 ccm Fehling'scher Lösung versetzt. Derselbe Versuch wurde auch bei 50° ausgeführt. Die nachstehende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate.

---

[1]) Diese zu kleine Zahl konnte durch Feuchtigkeit des Körpers, der nur im Exsiccator getrocknet worden war, oder durch das im kaltem Apparat aus der schwülen Atmosphäre niedergeschlagene Wasser bewirkt worden sein. Aus Mangel an Material wurde vorläufig von einer nochmaligen Bestimmung Abstand genommen.

| | Bei 16° | | | | | Bei 50° | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dauer der Einwirkung in Minuten . . . . . | 1 | 5 | 10 | 15 | 60 | 5 | 10 | 20 |
| Menge Cu in mg . . . | 55 | 99.5 | 102 | 103 | 125.5 | 110.5 | 123.5 | 131.5 |
| Entspricht mg Maltose . . | 48.6 | 88.05 | 90.25 | 91.15 | 111.06 | 97.78 | 109.20 | 116.37 |
| Erhalten aus mg löslicher Stärke im Verhältniss 1008 Stärke = 1026 Maltose . . . . . | 47.747 | 86.500 | 88.660 | 89.550 | 109.110 | 96.060 | 107.280 | 114.32 |
| Es wurden in Maltose überführt Stärke pCt. . . | 23.87 | 43.25 | 44.33 | 44.77 | 54.55 | 48.03 | 53.64 | 57.16 |

Da die käufliche Diastase bei der Verzuckerung keine günstigen Resultate ergab, wurden noch weitere Versuche mit frischem kaltem Gersten-Luftmalzauszug bei 65° ausgeführt; man erhielt hierbei folgende Resultate:

| Dauer der Einwirkung in Minuten . . . . . | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 20 | 30 | 60 | 90 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Menge Cu in mg . . . | 77.3 | 79.8 | 84.3 | 85.8 | 86.8 | 90.3 | 92.8 | 95.3 | 100.3 | 104.8 |
| Entspricht mg Maltose . | 66.5 | 68.8 | 72.6 | 74.0 | 74.9 | 78.0 | 80.2 | 82.4 | 86.9 | 90.9 |
| Es wurden in Maltose überführt Procente löslicher Stärke . . . . | 57.35 | 59.36 | 62.11 | 63.32 | 64.09 | 66.72 | 69.19 | 71.00 | 74.98 | 78.43 |

Nimmt man an, dass die lösliche Stärke bereits ein Product der Hydrolyse von gewöhnlicher Stärke ist und berechnet die bei obiger Verzuckerung entstehende Maltose auf ursprüngliche gewöhnliche Stärke, so ergiebt sich, dass bei der Verzuckerungsdauer von 90 Minuten 82.7 pCt. Maltose entstehen. Dieses Resultat zeigt nun, dass sowohl die gewöhnliche als auch die lösliche Stärke sich der Diastase gegenüber gleich verhalten.

Schliesslich möge hier noch erwähnt werden, dass ich durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf lösliche Stärke einen ähnlichen Salpetersäureester wie W. Will und F. Lenze[1]) erhalten habe, der in Alkohol, Eisessig und Aether etwas löslich, in Aceton sehr leicht löslich, in Xylol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich ist. Bei der Einwirkung von Brom auf lösliche Stärke erhielt ich einen Körper, der der elementaren Zusammensetzung nach dem von Lintner[2]) durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Stärke erhaltenen Körper ähnlich ist, sich jedoch in manchen Be-

[1]) Diese Berichte 31, 68.
[2]) Ztschr. f. ang. Ch. 1890, 546.

ziehungen von dem Letzteren unterscheidet. Mit Phenylhydrazin erhält man aus diesem Oxydationsproduct ein Osazon, das in dottergelben, flachen, mikroskopischen Nadeln krystallisirt und einen Schmelzpunkt von 195° zeigt. Sowohl die Salpetersäureester als auch die Oxydationsproducte der löslichen Stärke beabsichtige ich weiter zu studiren.

Lemberg, technische Hochschule. Laboratorium des Prof. Br. Pawlewski.

## 296. A. Wohl: Ueber die Acetale des Acroleïns und des Glycerinaldehyds.

(Eingegangen am 27. Juni.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Das Erscheinen mehrerer Arbeiten, die sich mit den Acetalen der Aldehyde und Ketone beschäftigen [1]), giebt mir Veranlassung, über die folgenden, schon vor längerer Zeit ausgeführten Versuche kurz zu berichten.

Das Ziel der Arbeit ist die synthetische Reindarstellung des Glycerinaldehyds. Die bei der Oxydation des Glycerins gebildete Glycerose ist bekanntermaassen wesentlich [2]) das isomere Dioxyaceton. Bei der Zersetzung des Dibromacroleïns [3]), $CH_2Br.CHBr.CHO$, mit Barytwasser entstehen nur Condensationsproducte des Glycerinaldehyds, die Acrosen.

Nach allen bisherigen Erfahrungen zeigen die niederen Zucker gegen die stärker wirkenden Agentien und auch schon gegen Temperaturerhöhung in neutraler Lösung eine ausserordentlich grosse Empfindlichkeit. Das ist es, was ihre Gewinnung, die sonst auf mancherlei Wegen leicht ausführbar wäre, so sehr erschwert. Es schien deshalb für die Synthese des Glycerinaldehyds noch am meisten Aussicht zu bieten, zunächst nach einem Derivat zu suchen, in welchem die empfindliche Aldehydgruppe gebunden und diese Bindung unter anderen Versuchsbedingungen, als sie die Darstellung erfordert, leicht wieder lösbar ist.

Vor einer Reihe von Jahren habe ich [4]) gezeigt, dass man zu Derivaten der in ähnlicher Art empfindlichen Amidoaldehyde leicht

[1]) E. Fischer und Giebe, diese Berichte **30**, 3053; **31**, 545; Claisen, diese Berichte **31**, 1010, 1021.

[2]) E. Fischer, diese Berichte **23**, 2125; vergl. Piloty, diese Berichte **30**, 3163.

[3]) E. Fischer und Tafel, diese Berichte **20**, 1093.

[4]) Diese Berichte **20**, 616.

gelangen kann auf dem Umwege über die Amidoacetale, die gegen Alkalien von bemerkenswerther Beständigkeit sind und von verdünnten Säuren leicht gespalten werden. Um den entsprechenden Weg auch hier einzuschlagen, zunächst also das Acetal des Glycerinaldehyds zu erhalten, war vom Acetal des Acroleïns, $CH_2 : CH . CH(OC_2H_5)_2$, auszugehen.

Ein Acroleïnacetal ist bisher nicht bekannt und auch auf keinem der für die Acetalbildung jüngst beschriebenen Wege erhältlich. Auffälliger Weise tritt bei der Einwirkung von Alkoholen auf das Acroleïn unter allen bisher geprüften Versuchsbedingungen zugleich mit der Acetalbildung eine Addition von Alkohol an die doppelte Bindung ein, und es entsteht ein Acetal des $\beta$-Oxyäthylpropionaldehyds, $CH_2(OC_2H_5) . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$, wie Alsberg [1]), Newsbury und Chamot [2]), E. Fischer und Giebe (l. c.) und Claisen (l. c.) übereinstimmend gefunden haben.

Folgender Umweg führt dagegen leicht und glatt zu der gesuchten Verbindung. Alsberg (l. c.) hat beobachtet, dass beim Sättigen eines Gemenges von Acroleïn und Alkohol mit Salzsäuregas ein schweres Oel abgeschieden wird von der Zusammensetzung $C_3H_5(OC_2H_5)_2 . Cl$, das er als Chlorhydrinäther beschreibt. Das Entstehen eines Glycerinäthers bei dieser Reaction ist nun ausserordentlich unwahrscheinlich. Bekanntlich vereinigt sich das Acroleïn mit Salzsäuregas bei Abwesenheit von Alkohol leicht zum $\beta$-Chlorpropionaldehyd, und es war dementsprechend hier in erster Reihe die Bildung von $\beta$-Chlorpropionacetal, $CH_2Cl . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$, vielleicht neben der $\alpha$-Verbindung zu erwarten. In Uebereinstimmung damit habe ich schon vor längerer Zeit angegeben, dass das aus Acroleïn und Alkohol mit Salzsäure erhaltene Oel mit Ammoniak eine Base vom Charakter der Amidoacetale giebt, habe diese Reaction aber bisher nicht weiter verfolgt [3]).

War obige Auffassung über die Structur der von Alsberg beschriebenen Verbindung richtig, so stand zu erwarten, dass dieselbe auch unter geeigneten Bedingungen mit Alkalien Salzsäure abspalten und in Acroleïnacetal, $CH_2 : CH . CH(OC_2H_5)_2$, übergehen würde. Das ist in der That der Fall.

### Diäthylacetal des Chlorpropionaldehyds.

Die Verbindung wird besser, als nach Alsberg's Vorschrift so erhalten, dass man 2 Volumentheile käuflichen absoluten Alkohols unter Eiskühlung mit Salzsäuregas sättigt und unter Umrühren der gekühlten Flüssigkeit langsam ein Volumtheil Acroleïn zutropfen lässt. Die Reactionsmasse bleibt so ganz farblos und trennt sich

[1]) Jahresbericht 1864, 495. [2]) Americ. Chem. Journ. 12, 522.
[3]) Diese Berichte 20, 618

innerhalb einer halben Stunde in eine schwerere ölige Schicht und eine aufschwimmende Flüssigkeit, aus der sich durch wiederholtes Einleiten von Salzsäuregas noch kleinere Mengen Oel abscheiden lassen. Die Gesammtmenge des Rohproductes (aus 100 g Acroleïn 235 g) wird zur Entfernung der Salzsäure mit einem Ueberschuss von trocknem feingepulvertem Natriumbicarbonat bis zur neutralen Reaction gegen Lakmuspapier geschüttelt, dann vom Alkohol durch Waschen mit Wasser befreit und mit Pottasche getrocknet. Die völlige Entfernung der Salzsäure vor Zugabe von Wasser ist nothwendig, weil das Acetal auch schon bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnten Säuren sehr leicht verseift wird und deshalb beim Waschen mit saurem Wasser viel verloren geht. Das so erhaltene Oel dient direct zur Darstellung des

Acroleïnacetal.

Zu diesem Zwecke wird dasselbe mit dem doppelten Gewicht festem, feingepulvertem und gesiebtem Kalihydrate[1]) allmählich gemischt und das Gemenge am besten aus einer Kupferretorte mit aufgesetztem, gläsernem, dreikugeligem Siederohr langsam abdestillirt, sodass die Temperatur der übergehenden Dämpfe anfangs nicht über 125° und nur zuletzt bis 130° steigt. Die Hauptmenge des Destillates geht zwischen 120° und 130° über und siedet nach einmaligem Fractioniren mit dem gleichen Siederohr constant. Die Ausbeute beträgt etwas mehr, als das gleiche Gewicht des angewandten Acroleïns.

Das Acroleïnacetal ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch, in Wasser sehr wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Verdünnte Salzsäure spaltet das Acetal schon in der Kälte, wie der sofort auftretende stechende Geruch des Acroleïns erkennen lässt. Siedepunkt: 123.5° bei 762 mm. Spec. Gewicht: 0.85425 bei 15°.

$CH_2 : CH . CH(OC_2H_5)_2$. Ber. C 64.62, H 10.77.
Gef. » 64.31, » 11.01.

Mit Brom vereinigt sich das Acetal zu Dibromacroleïnacetal; letzteres wird leicht durch festes Kali und langsam auch schon beim Kochen mit wässriger Kaliumcarbonatlösung in Monobromacroleïnacetal verwandelt, sodass sich dieser Weg zur Darstellung von Glycerinaldehydacetal nicht eignet. Monobrom- und Dibrom-Acroleïnacetal sind inzwischen von Claisen (l. c.) direct aus dem Dibromacroleïn dargestellt und beschrieben worden.

[1]) Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali wird hauptsächlich Oxyäthylacetat gebildet, eine wässrige Lösung von Kalihydrat greift auch beim Sieden die Verbindung nur langsam an, siedendes Chinolin veranlasst totale Verharzung.

Es wurde zunächst versucht, das Acetal des Epihydrinaldehyds. $CH_2 \cdot CH \cdot CHO$ (O), zu gewinnen. Acroleïnacetal vereinigt sich bei längerem Stehen mit wässriger unterchloriger Säure (d. h. einem Gemenge von Chlorkalklösung mit überschüssiger Borsäure [1]) zu

Oxychlorpropionacetal,

das dem Gemenge durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen wird. Es hinterbleibt ein farbloses, ziemlich dickflüssiges, wasserlösliches Oel, das im Vacuum unter 32 mm Druck bei 126° siedet und wie die folgenden Verbindungen späterhin eingehender untersucht werden soll; es entspricht der Formel $CH_2(OH) \cdot CHCl \cdot CH(OC_2H_5)_2$ bezw. $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

Ber. Cl 19.7.
Gef. » 19.4.

Wird die Substanz, wie es zur Darstellung des Acroleïnacetals oben beschrieben ist, mit festem Aetzkali destillirt, so tritt völlige Zersetzung ein. Destillirt man aber über feingepulvertem Kali unter vermindertem Druck, sodass bei etwa 100° die Hauptmenge des Destillates übergeht, so wird eine leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, die bei 165° unzersetzt siedet und das erwartete

Epihydrinaldehydacetal,

darstellt; die Verbindung ist in Wasser kaum löslich, wird aber von verdünnten Säuren rasch unter Abspaltung des Alkohols (und Wasseranlagerung?) gelöst.

$CH_2 \cdot CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (O). Ber. C 57.53, H 9.59.
Gef. » 57.15, » 9.83.

Ebenso lässt sich das Chlor des Oxychlorpropionacetals beim mehrstündigen Kochen mit wässrigem Kaliumcarbonat leicht durch Hydroxyl ersetzen, sodass direct das

Acetal des Glycerinaldehyds

entsteht. Die Umsetzung ist beendet, wenn in einer Probe beim Ausschütteln mit Aether ein Oel erhalten wird, das beim Erwärmen mit Silbernitrat und starker Salpetersäure keine erhebliche Chlorreaction mehr anzeigt. Alsdann wird das gebildete Glycerinacetal durch Sättigen der Lösung mit Kaliumcarbonat als aufschwimmende Oelschicht abgeschieden.

Bequemer, als aus Oxychlorpropionacetal lässt sich das Acetal des Glycerinaldehyds direct aus dem Acroleïnacetal erhalten, nach der von Wagner [2]) angegebenen Methode durch directe Oxydation

[1]) Lauch, diese Berichte 18, 2287.
[2]) Diese Berichte 21, 1230.

mit Permanganat. Es ist nicht nothwendig mit sehr verdünnter Permanganatlösung und dementsprechend grossen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, wodurch die Abscheidung des Reactionsproductes erschwert wird. Zweckmässig wird das Acetal in der 10-fachen Menge Wasser unter Rühren suspendirt, und in die kalt (2—3°) gehaltene Flüssigkeit unter fortgesetztem starkem Rühren die berechnete Menge einer etwa 4-procentigen Permanganatlösung tropfenweise zufliessen gelassen. Nachdem die Abscheidung des Manganhyperoxydhydrates beendigt ist, wird aufgekocht, abgesaugt, ausgewaschen und das Filtrat bis zur vollständigen Abscheidung des Glycerinacetals mit Kaliumcarbonat versetzt; es ist fast 1 kg Pottasche pro Liter Flüssigkeit erforderlich. Das abgehobene Oel wird in viel wasserfreiem Aether gelöst und filtrirt, um einen Teil des aufgenommenen Kaliumcarbonates abzuscheiden, und dann nach dem Abtreiben des Aethers durch Destillation in vacuo gereinigt. Ausbeute $^1/_3$ der Theorie.

$CH_2(OH).CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$. Ber. C 51.22, H 9.75.
Gef. C[1]) 51.37, C[2]) 51.07, » 10.06, 9.88.

Das Acetal des Glycerinaldehyds stellt ein farbloses, dickes Liquidum dar, von brennendem, nicht süssem Geschmack, mit Wasser Alkohol und Aether mischbar. Siedepunkt: 130° bei 20.7 mm. Von verdünnten Mineralsäuren wird dasselbe sehr leicht gespalten. Die erhaltene Lösung reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin das Glycerosazon vom Schmp. 131°.

$C_{15}H_{16}N_4O$. Ber. N 20.9. Gef. N 20.9.

Zur Spaltung des Glycerinaldehydacetals wird dasselbe in der zehnfachen Menge $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure gelöst und 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur belassen; statt dessen genügt auch halbstündiges Erwärmen auf 50°, aber es scheint, als ob dabei der abgespaltene Glycerinaldehyd eher verändert wird. Im ersteren Falle ergab sich für denselben das maximale Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung zu 94 pCt. von dem des gleichen Gewichtes Traubenzucker, im letzteren Falle zu 90 pCt. Die Spaltung wurde auch bezüglich des Alkohols quantitativ verfolgt. 2 g Glycerinacetal lieferten nach Spaltung bei 50° und Neutralisation der Lösung 1.024 g Alkohol im Destillat, bestimmt aus dem spec. Gewicht desselben statt der berechneten 1.122 g; das Destillat reducirt Fehling'sche Lösung nicht, der Aldehyd ist also mit Wasserdampf nicht flüchtig. Die Lösung des Glycerinaldehydes nach der Neutralisation mit Magnesia durch Hefe in Gährung zu bringen, ist bisher nicht gelungen.

[1]) Substanz aus Oxychlorpropionacetal dargestellt.
[2]) Substanz aus Acroleïnacetal mittels Permanganat dargestellt.

Wird der Lösung die Schwefelsäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Barytwasser entzogen, so liefert das Filtrat beim Eindampfen in vacuo einen farblosen Syrup von süssem und zugleich bitterem Geschmack. Es soll weiter versucht werden, denselben krystallisirt zu erhalten oder in andere charakteristische Derivate als das oben erwähnte Osazon überzuführen.

---

## 297. Ossian Aschan: Nachweis von Diisopropyl im Petroleumäther aus Baku.

(Eingegangen am 28. Juni.)

In einer früheren Publication[1]) über die Bestandtheile der niedrig siedenden Antheile des russischen Petroleums wurde gezeigt, dass der Haupttheil der bis 70° siedenden Paraffinkohlenwasserstoffe anormaler Structur ist. Ein nicht normaler Kohlenwasserstoff liegt auch in der damals erhaltenen, ziemlich bedeutenden Fraction vor, die bei 57—59° constant siedet. Nach der unten beschriebenen Untersuchung besteht diese aus Diisopropyl oder Tetramethyläthan,

$$(CH_3)_2 CH \cdot CH (CH_3)_2.$$

Diisopropyl wurde früher ausschliesslich auf synthetischem Wege dargestellt, nämlich von Schorlemmer[2]); er erhielt es, wie es scheint[3]), in kleiner Ausbeute, bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether aufgelöstes Isopropyljodid, woraus die Constitution zugleich erhellt:

$$2\,\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CHJ + 2\,Na = 2\,NaJ + \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH \cdot HC\!<\!\frac{CH_3}{CH_3}.$$

Silon[4]) hat später dieselbe Reaction studirt; er fand, dass sie nur dann stattfindet, wenn der angewandte Aether wasserhaltig ist.

Nach den vorliegenden Angaben siedet Diisopropyl bei 58°. Sein spec. Gewicht beträgt bei 17.5° 0.668. Der Geruch erinnert an den des normalen Hexans. Bei der Einwirkung von Chlor auf den mit etwas Jod versetzten Kohlenwasserstoff erhielt Schorlemmer ein festes Dichlorid, welches bei 160° schmilzt und schon früher leicht sublimirt. Dagegen fand Silon, dass Chlor, welches in Abwesenheit von Jod auf den Kohlenwasserstoff einwirkt, zunächst zwei Monochloride erzeugt, später entsteht ein Dichlorid, welches mit dem von

---

[1]) Finska vetenskapssocietatens förh. 1896, S. 140, Chem. Zeitg. 1897, S. 288.

[2]) Ann. d. Chem. 144, 184. [3]) Ebenda 214, 167.

[4]) Diese Berichte 5, 984; 6, 36, 147; 7, 953.

Schorlemmer nicht identisch ist. Theoretisch können thatsächlich nur zwei Monochloride vorausgesehen werden, ein primäres und ein tertiäres:

$$(CH_3)_2 . CH . HC\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix} \text{ und } (CH_3)_2 . CH . ClC\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Silon trennte die beiden Chloride durch fractionirte Destillation. Die Siedepunkte lagen bei 118 resp. 124°. Die niedriger siedende Verbindung wurde von Silon als tertiär angesehen, die andere als primär.

Wie hieraus ersichtlich, stimmt der Siedepunkt des synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffes (58°) mit der gleichen Constanten (57—59°) der natürlich vorkommenden, von mir isolirten Verbindung gut überein. Auch das spec. Gewicht der letzteren,

$$d_4^{17.25} = 0.66485,$$

zeigt leidliche Uebereinstimmung. Um auf chemischem Wege eine eventuelle Identität zu constatiren, eignet sich am besten die Einwirkung von Chlor. Diese Untersuchung, welche in Gemeinschaft mit Hrn. Stud. A. Parviainen vorgenommen wurde, zeigte Folgendes:

Der Kohlenwasserstoff wurde zur Chlorirung in eine mit Rückfluss versehene, äusserlich mit Eiswasser gekühlte Retorte eingeführt. Das Chlor wurde zuerst etwa 10 Minuten absorbirt, dann trat Reaction ein, die sich durch Aufkochen der Flüssigkeit kund gab. Um die Bildung höher chlorirter Producte zu vermeiden, wurden jedesmal durch Destillation die über 100° siedenden Antheile entfernt. Das bis 100° übergehende wurde successive neuen Chlorirungen unterworfen, bis kaum etwas mehr unter 100° überging. Bei der fractionirten Destillation mit dem Glinsky'schen Dephlegmator erhielt ich zwei Hauptfractionen 115—120° und 120—125°, aus denen weiter die engeren, constant siedenden Fractionen 117—119° und 123—125° sich abscheiden liessen.

Die Analyse ergab:

Fraction 117—119°: Cl 29.5, 29.7, 29.7.
» 123—125°: » 28.9, 29.5, 29.4.
$C_6H_{13}Cl$. Ber. Cl 29.5.

Hieraus ist ersichtlich, dass die bei 57—59° siedende Fraction des russischen Petroleumäthers aus Diisopropyl besteht. Dies wird noch dadurch bestätigt, dass das spec. Gewicht des bei 117—119° siedenden Monochlorides bei 22° 0.8769 betrug, während Pawlow[1]) dieselbe Constante für tertiäres Diisopropylchlorid zu 0.8784 bei 19° bestimmte. Für die zweite, übrigens viel kleinere Fraction

[1]) Ann. d. Chem. **196**, 124.

123—125° wurde das spec. Gewicht leider nicht bestimmt, bevor die ganze Menge verbraucht war.

Das niedrig siedende Chlorid giebt, nach der Destillation mit Silbernitrit und Sand, mit salpetriger Säure keine Nitrolsäure- resp. Pseudonitrol-Reaction nach Victor Meyer. Dagegen wurde mit der höher siedenden Fraction in der gleichen Weise eine, wenn auch undeutliche Nitrolsäurereaction erhalten. Das erhaltene Nitroproduct gab nämlich, in alkalische Nitritlösung eingeführt, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure eine braunrothe Färbung.

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche sei erwähnt, dass das Diisopropyl, wie ich gefunden habe, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorsulfonsäure, $ClSO_2.OH$, reagirt. Der Kohlenwasserstoff löst sich unter lebhafter Chlorwasserstoffentwickelung und unter Selbsterwärmung vollständig in dem zugesetzten Reagens. Ich glaubte anfangs, dass eine Sulfonsäure gebildet worden wäre. Die Reaction ist aber complicirterer Natur, indem das nur wenig gefärbte, syrupöse Einwirkungsproduct beim Eintröpfeln in Eiswasser in grösserer Menge ein Oel abscheidet, das in Aether löslich ist und dessen Geruch zugleich fuselartig und sulfidartig ist. Es färbt sich an der Luft grün, in Gegenwart von verdünnter Säure roth, und scheint ungesättigt zu sein, da es Kaliumpermanganat momentan abfärbt.

Aehnlich reagirt auch das bei 30° siedende Isopentan, welches ich früher (l. c.) aus dem Petroleumäther aus Baku isolirte. Falls es sich zeigen würde, dass auch andere Grenzkohlenwasserstoffe in dieser Art angegriffen werden, dann müsste das Dogma von der Resistenz der »Paraffine« eine weitere[1]) Modification erleiden. Ich behalte mir die Untersuchung der erwähnten Reaction vor.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

---

## 298. Ossian Aschan: Ueber das Vorkommen von Methylpentamethylen in kaukasischem Petroleumäther.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Markownikow und Spady[2]) haben im Jahre 1888 in den gegen 70° siedenden Antheilen der kaukasischen Naphta einen gesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_nH_{2n}$ nachgewiesen, den sie Hexanaphten nannten. Er siedete bei 69—70° und war mit einem Paraffin, von dem er nicht befreit werden konnte, verunreinigt. Vor

[1]) Vergl. M. Konowalow, diese Berichte 26, Ref. 878.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 20, 118.

drei Jahren nahmen Markownikow und Konowalow[1]) die Untersuchung dieser Fraction wieder auf. Mittels ihrer Nitrirungsmethode gelang es ihnen, aus einem bei etwa 70° siedenden Antheil vom spec. Gewicht 0.71 ein tertiäres Nitroproduct von der Formel $C_6H_{11}NO_2$ zu fassen. Dass der diesem Nitrokörper entsprechende Kohlenwasserstoff kein Hexamethylen sein konnte, ist ohne Weiteres verständlich. Er musste daher ein Penta-, Tetra- oder Trimethylen-Abkömmling sein. Durch die weiteren Arbeiten Markownikow's[2]) über das synthetische Methylpentamethylen, sowie durch die von Kijner[3]) vorgenommene genaue Untersuchung des Wreden'schen sog. Hexahydrobenzols, welches er als Methylpentamethylen charakterisirte, wurde die Identität des das obige Nitroproduct liefernden Kohlenwasserstoffs mit Methylpentamethylen schon ziemlich wahrscheinlich.

Zufälliger Weise habe ich bei in anderer Richtung vorgenommenen Versuchen den Beweis erbringen können, dass Methylpentamethylen in der genannten Fraction vorkommt. Bei Versuchen, Paraffin- und Naphta-Kohlenwasserstoffe ohne Anwendung von Druck[4]) zu nitriren, habe ich unter Anderem einen sorgfältig herausfractionirten Antheil kaukasischen Petroleumäthers, der bei etwa 71° siedete und dessen spec. Gewicht $d_4^{20} = 0.7145$ war, der Einwirkung rauchender Salpetersäure ausgesetzt. Die Zusammensetzung der Fraction war die eines durch Paraffinkohlenwasserstoff verunreinigten Naphtens.

$C_nH_{2n}$. Ber. C 85.71, H 14.29.
Gef. » 84.63, » 14.88.

Bei Anwendung der sechsfachen Menge der Säure war der Kohlenwasserstoff nach dem Kochen während einiger Stunden verschwunden. Beim Stehen über Nacht hatten sich in der sauren Flüssigkeit viel nadelförmige Krystalle abgeschieden, die abfiltrirt wurden und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 185° schmolzen. Nach einigem Einengen der Flüssigkeit wurde noch mehr von der Substanz erhalten. Obigen Schmelzpunkt zeigte an demselben Thermometer reine, synthetische Bernsteinsäure. Die Analyse ergab, dass diese Säure in der That vorlag:

$C_4H_6O_4$. Ber. C 40.68, H 5.09.
Gef. » 40.98, » 5.15.

Als das ursprüngliche saure Filtrat mit Wasser verdünnt wurde, fiel ein anderer fester Körper indifferenter Natur aus, der campher-

[1]) Diese Berichte 28, 1234. [2]) Diese Berichte 30, 1222.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 56, 364.
[4]) Diese Versuche wurden nach Erscheinen der Publication über dasselbe Thema von Worstall, Chem. Centralbl. 1898, I, S. 927, nicht weitergeführt.

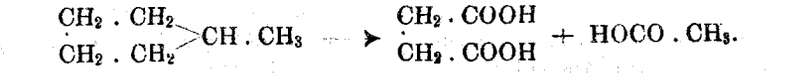
artig roch, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich war. Der Schmelzpunkt wurde bei 185—187° gefunden. Zur Analyse reichte die Menge nach der Reinigung nicht.

In der wässrigen, salpetersauren Lösung war viel Essigsäure vorhanden. Nach Abstumpfen des grössten Theiles der Salpetersäure mit Alkali wurde mit Wasserdampf destillirt, die kleine vorhandene Menge salpetriger Säure im Destillate mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat zerstört, das Destillat neutralisirt und nach Verdampfen mit absolutem Alkohol ausgekocht. Hierbei ging viel Natriumacetat in Lösung. Zum Ueberfluss wurde noch eine Analyse des daraus bereiteten Silbersalzes gemacht:

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.67. Gef. Ag 64.62.

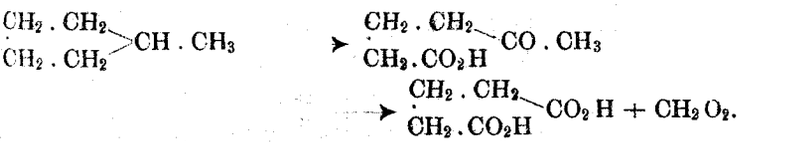
Beim Erhitzen derselben Fraction mit gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure, bildet sich eigenthümlicher Weise eine nicht unbeträchtliche Menge Nitrobenzol; aus 60 g Kohlenwasserstoff wurden nicht weniger als 4 g Nitrobenzol erhalten. Auch in diesem Falle ist nach beendigter Oxydation viel Essigsäure vorhanden. Die Bernsteinsäure ist aber nicht gleich von derselben Reinheit zu erhalten, wie im vorigen Falle.

Die Bildung der beiden Hauptproducte der Oxydation, Bernsteinsäure und Essigsäure, ist nur mit dem Vorhandensein von Methylpentamethylen in der untersuchten Fraction vereinbar, wie folgende Gleichung lehrt:



Hierbei ist zu bemerken, dass Markownikow[1]) schon früher die Oxydation von Polymethylenkohlenwasserstoffen mittels Salpetersäure zu Constitutionsbestimmungen verwendet hat.

Durch längere Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Hexahydrobenzol (aus Benzol dargestellt) bei niedriger Temperatur hat ferner Kijner[2]), neben Essigsäure, die Bildung einer bei 93° schmelzenden Säure constatirt, die er als mit Glutarsäure identisch annimmt. Die Bildung dieser Säure, falls sie wirklich vorliegt, könnte man sich bei dieser gemässigten Art der Oxydation in folgender Weise denken:



In der That wurde von Kijner auch die Bildung von Ameisensäure bei der Oxydation nachgewiesen.

[1]) Diese Berichte 1897, 975. [2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 56, 367.

Eigenthümlich ist die Bildung von Nitrobenzol bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Naphtakohlenwasserstoff. In dem von mir angewandten Ausgangsmaterial war, wegen der weit getriebenen Fractionirung, die Gegenwart von Benzol in erheblicherer Menge nicht gut möglich. Da auch Kijner immer die Bildung von Nitrobenzol aus dem Methylpentamethylen constatirt (l. c.), so mahnt dieser Umstand zu einiger Vorsicht, aus der Bildung von Nitrobenzolkohlenwasserstoffen bei der Nitrirung von Petroleumfractionen resp. anderen ähnlichen Destillaten definitiv auf das Vorhandensein der entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe selbst zu schliessen.

Helsingfors, Laboratorium der Universität.

---

## 299. C. Harries und F. Kaiser: Ueber Reduction des Methylcyclohexenons.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Knoevenagel[1]) hat das Methylcyclohexenon mit Natrium und Alkohol zum Methylcyclohexanol reducirt. Wir untersuchten die Reduction des Methylcyclohexenons mit 2.5-procentigem Natriumamalgam in saurer Lösung und mit Aluminiumamalgam in Aether nach der früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Eschenbach[2]) ausgearbeiteten Methode.

8 g Hexenon in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit Kältemischung gekühlt, werden allmählich mit 135 g 2.5-procentigem Natriumamalgam behandelt — 1 Molekül $H_2$ auf 1 Molekül Hexenon —. Die Flüssigkeit wird durch 20-procentige Essigsäure stets schwach sauer gehalten. Darnach wird der Alkohol abgedampft, der Rückstand neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Das vom Aether befreite Reductionsproduct scheidet bald feine, weisse Nadeln aus, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol als etwas derbere, prismatische Gebilde erhalten werden. Ausbeute gering, etwas besser beim Arbeiten mit Aluminiumamalgam.

Der Schmelzpunkt liegt bei 160—161°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

0.2080 g Sbst.: 0.5762 g $CO_2$, 0.1860 g $H_2O$.

$C_{14}H_{22}O_2$. Ber. C 75.68, H 9.91.

Gef. » 75.55, » 9.93.

---

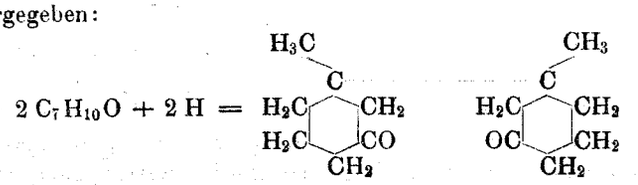
[1]) Ann. d. Chem. 289, 141; 297, 150.

[2]) Diese Berichte 29, 383.

Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: 0.2222 g Sbst., gelöst in 21.14 g Benzol, bewirkten eine Depression von 0.24°.

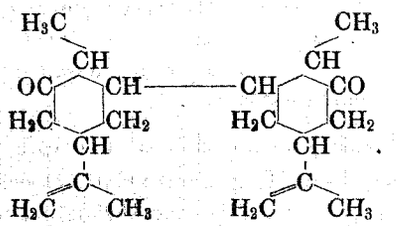
Ber. 222. Gef. 218.

Die Constitution dieses Körpers wird durch folgende Formel wiedergegeben:



Dass die Ketongruppen intact geblieben sind, zeigt die Bildung eines Hydrazons vom Schmp. 210° (unscharf). Man gelangt also auf diesem Wege zu hydrirten Diphenylderivaten. Der neue Körper dürfte als ein Diketodimethyldihexahydrophenyl anzusprechen sein.

Wir weisen bei dieser Gelegenheit darauf hin, dass auch nach der eben geschilderten Methode das Carvon in ein dimolekulares, prächtig krystallisirendes Diketon in sehr guter Ausbeute umgewandelt wird. Es ist dies augenscheinlich derselbe Körper, den Wallach[1]) kürzlich bei der Reduction des Carvons mit Zinkstaub und Natronlauge erhalten hat und dem folgende Formel zukommt.



Die Constitution dieser Verbindungen ergiebt sich aus den früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit G. Eschenbach und F. Hübner[2]) ausgeführten Untersuchungen.

[1]) Centralblatt 1898, 572.

[2]) Ann. d. Chem. 296, 295.

## 800. C. Harries und R. Gley: Ueber eine Umlagerung des β-Mesityloxims.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Kocht man die wässrige Lösung des β-Mesityloximchlorhydrats[1]), so tritt eine eigenthümliche Umlagerung der Hydroxylamingruppe ein. Man bemerkt nach kurzer Zeit eine Trübung der Flüssigkeit, welche alsbald wieder verschwindet. Das Reactionsproduct, welches durch Kaliumcarbonat aus der Lösung abgeschieden werden kann, ist das Diacetonhydroxylamin. Die Reaction ist so zu erklären, dass die Oximgruppe bei Gegenwart von Wasser durch die Salzsäure abgespalten wird und das frei werdende Hydroxylamin sich darauf an die doppelte Bindung anlagert:

$$(CH_3)_2C:CH.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}.OH.HCl + H_2O$$
$$= (CH_3)_2C:CH.CO.CH_3 + NH_2(OH).HCl$$

$$(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3 + NH_2(OH).HCl = (CH_3)_2\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.CO.CH_3$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}H(OH).HCl.$$

War diese Auffassung richtig, so sollte sich direct beim Kochen von Mesityloxyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Wasser Diacetonhydroxylamin bilden. Dies ist nun in der That der Fall, und die Methode ermöglicht in sehr einfacher und ausgiebiger Weise die Darstellung des Diacetonhydroxylamins.

Neue Darstellungsweise des Diacetonhydroxylamins.

20 g Mesityloxyd und 15 g Hydroxylaminchlorhydrat werden mit 100 g Wasser 1½ Std. am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit ist alles Mesityloxyd verschwunden und die Flüssigkeit hat eine bräunliche Färbung angenommen. Man setzt das Diacetonhydroxylamin mit Kaliumcarbonat in Freiheit, nimmt die abgeschiedene Base in Aether auf und fällt gleich die ätherische Lösung mit einer Auflösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether.

Ausbeute: 24 g Oxalat oder 67 pCt. der Theorie. Die weitere Verarbeitung ergiebt sich aus der früheren Vorschrift.

In der Mutterlauge verbleiben ca. 5.5 g eines zwischen 50—60° bei 8 mm siedenden Oeles, welches das früher als Trimethyldihydroisoxazol[2]) bezeichnete Product enthält.

Wir gedenken die Reaction auf andere ungesättigte Ketone auszudehnen.

---

[1]) Diese Berichte 31, 1382. [2]) Diese Berichte 31, 1380.

## 301. C. Harries und Georg Roeder: Ueber Pulegonhydroxylamin.

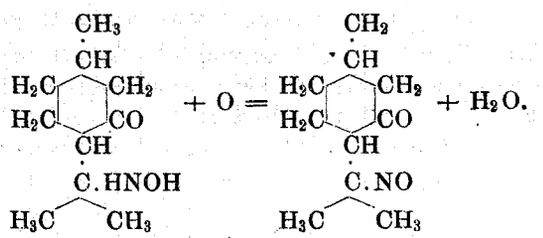
[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vom Pulegon sind drei Oxime bekannt; zwei davon sind isomer und besitzen die normale Formel, das dritte ist von Beckmann und Pleissner[1]) beschrieben und als Pulegonoximhydrat, $C_{10}H_{16}N.OH + H_2O$, bezeichnet worden. Da das Pulegon ein hemicyclisches Analogon des Mesityloxyds[2]) ist, so war zu erwarten, dass sich die beiden Verbindungen in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin in jeder Beziehung entsprechen würden:

$$(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3, \qquad (CH_3)_2C:C<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-CH_2\end{matrix}>CH.CH_3.$$

Die Untersuchung des Pulegonoximhydrats vom Schmp. 157°, welches man sowohl nach der Beckmann'schen als nach unserer Methode mit freiem alkoholischem Hydroxylamin in guter Ausbeute erhält, ergiebt für diese Substanz genau die gleichen Eigenschaften wie für das Diacetonhydroxylamin. Es liefert ein schönes, aus Wasser in dicken Prismen krystallisirendes Oxalat (vom Schmp. 145° unter Zersetzung), reducirt, wie Beckmann schon beobachtete, Fehling'sche Flüssigkeit beim mässigen Erwärmen und liefert bei der Oxydation in wässrig-alkoholischer Lösung eine tief saphirblaue Färbung unter Bildung eines wahren Nitrosokörpers. Dem Pulegonoximhydrat kommt demnach die in der folgenden Gleichung benutzte Formel zu:



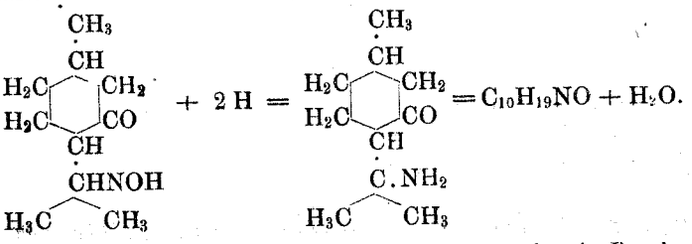
Das 8-Nitrosomenthon schmilzt bei ca. 35°. Bei Behandlung mit Salpetersäure unter bestimmten Bedingungen erhält man daraus einen Nitrokörper, das 8-Nitromenthon vom Schmp. 80°. Beckmann und Pleissner haben das Pulegonoximhydrat seinerzeit zu einem sauerstoffhaltigen Amin reducirt. Jetzt erklärt sich dies anormale Verhalten des Pulegonoximhydrats in einfacher Weise. Wie aus Triacetondihydroxylamin[3]) das Heintz'sche Triacetondiamin mit Zink

[1]) Ann. d. Chem. **262**, 6.

[2]) Siehe Harries u. Jablonski, diese Berichte **31**, 1371.

[3]) Harries und Lehmann, diese Berichte **30**, 2733.

und rauchender Salzsäure entsteht, bildet sich aus dem Pulegonhydroxylamin mit Jodwasserstoffsäure das 8-Aminomenthon:



Da das Pulegonamin leicht Ammoniak abspaltet und, wie Beckmann und Pleissner gezeigt haben, Pulegon regenerirt, gleicht es in seinem Verhalten durchaus dem Diacetonamin, welches sehr leicht in die Componenten Ammoniak und Mesityloxyd zerfällt.

Wir sind im Begriff, die Reactionen des Pulegonhydroxylamins nach verschiedenen Richtungen hin zu verfolgen.

Auch die Untersuchung der Reduction des Pulegons haben wir in Angriff genommen und haben dabei einen Körper vom Schmp. 116—117° isolirt, der wahrscheinlich die Formel $(C_{10}H_{17}O)_2$ besitzt.

## 302. C. Harries: Ueber Oxydation des Oxaminocarvoxims.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor kurzer Zeit[1]) habe ich mitgetheilt, dass bei der Oxydation des Oxaminocarvoxims nicht wie beim Oxaminomethylcyclohexenonoxim eine blaue Farbenreaction eintritt. Es war interessant, zu erfahren, welcherlei Producte bei dieser Oxydation entstehen.

Das Oxaminocarvoxim wird erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. freiem Hydroxylamin auf 1 Mol. Carvon in methylalkoholischer Lösung. Der Methylalkohol wird nach 8-tägigem Stehen im Vacuum möglichst abgedampft, der syrupöse Rückstand in absolutem Aether aufgenommen und mit einer absolut ätherischen Lösung von wasserfreier Oxalsäure gefällt. Hierbei scheidet sich das Oxalat des Oxaminocarvoxims in krystallinischem Zustand ab. Zur Reinigung kann es aus Alkohol und Aether umkrystallisirt werden, es schmilzt dann gegen 122—125° unter Zersetzung. Um die Base daraus zu gewinnen, löst man das Salz in Wasser und setzt mit Kaliumcarbonat in Freiheit. Es wird dann ein dicker, lichtgelber, in Wasser schwer löslicher Syrup erhalten, der bisher nicht zum Erstarren zu bringen

[1]) Diese Berichte 31, 1381.

war. Von Säuren und Alkalien wird er leicht aufgenommen, Fehling'sche Flüssigkeit reducirt er ausserordentlich stark in der Kälte. Dieser Syrup giebt ein wohlkrystallisirtes Pikrat vom Schmp. 150—151°.

Analyse des in vacuo getrockneten Salzes:

0.2081 g Sbst.: 0.0988 g $H_2O$ und 0.3458 g $CO_2$.

0.2336 g Sbst.: 33 ccm N (762.5 mm, 20.5°).

$C_{18}H_{18}N_2O_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 44.96, H 4.91, N 16.39.
Gef. » 45.31, » 5.27, » 16.35.

Die Ausbeute an Oel, aus dem Oxalat in Freiheit gesetzt, beträgt ca. 90 g aus 100 g Carvon. Beim mässigen Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird eine Hydroxylamingruppe abgespalten und Carvoxim gebildet, genau wie Wallach[1]) beobachtet hat, dass das Oxaminocarvenonoxim in Carvenonoxim übergeht.

Wallach[2]) und Schrader haben bei der Darstellung ihrer bei 173—174° schmelzenden Verbindung von der Zusammensetzung eines Oxaminoxims zunächst einen zähflüssigen Syrup enthalten, der erst nach monatelangem Stehen Krystalle abschied; ich glaube, dass dieser Syrup mit der von mir untersuchten Verbindung identisch ist.

Um die Oxydation zu verfolgen, genügte das Oel. Zu dem Ende werden 50 g Oxaminocarvoxim in 1000 g Wasser heiss gelöst und in die kochende Flüssigkeit allmählich ein Ueberschuss, ca. 300—400 g, an gelbem Quecksilberoxyd eingetragen. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen eine reichliche Menge feiner weisser Nadeln aus, welche zwischen 160—170° schmelzen. Dieselben bestehen aus einem Gemisch mehrerer Substanzen, die man durch absoluten Alkohol trennen kann. Der eine Körper ist darin schwer löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei ca. 194° unter Zersetzung, er reducirt noch in der Wärme Fehling'sche Lösung. Der andere verbleibt in der Mutterlauge und wird daraus durch Eindampfen gewonnen. Dies ist der Hauptantheil. Die Verbindung schmilzt bei 153—155°, krystallisirt in Pyramiden und reducirt Fehling'sche Lösung nicht mehr. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}N_2O_2$ und die Eigenschaften eines Dioxims.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0.1714 g Sbst. gaben 21.6 ccm N (759 mm, 23°).

$C_{10}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 14.29. Gef. N 14.26.

Kocht man diese Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, so giebt sie leicht den Stickstoff in Form von Hydroxylamin ab und geht in einen in schönen glänzenden Prismen krystallisirenden Körper von sauren Eigenschaften über, der die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$ besitzt und bei 193—194° schmilzt.

[1]) Ann. d. Chem. 277, 125. [2]) Ann. d. Chem. 279, 367.

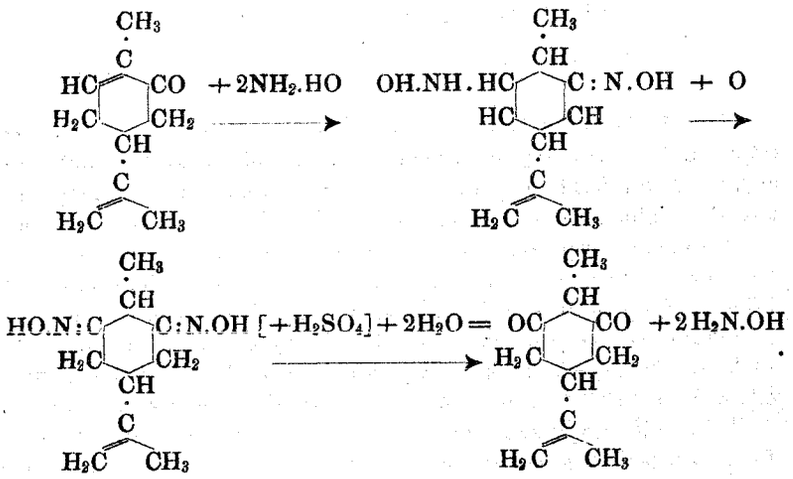
Analyse des bei 105° getrockneten Körpers:

0.2276 g Sbst. gaben 0.1752 g $H_2O$ und 0.5996 g $CO_2$.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 71.84, » 8.55.

Ich erkläre den Vorgang der Oxydation in folgender Weise:



Das neue Product würde ein Derivat des Merling'schen Dihydroresorcins sein und als solches saure Eigenschaften besitzen. Ich habe die von mir ausgeführten Versuche in Vorliegendem kurz skizzirt, um mir ein ungestörtes Weiterarbeiten auf diesem Gebiet zu sichern.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass unter veränderten Bedingungen, andere Producte der Oxydation entstehen.

---

## 303. Rubin Blank: Eine neue, allgemeine Synthese von Indigofarbstoffen[1]).

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

Die klassischeu Indigosynthesen Adolf v. Baeyer's gehen bekanntlich sämmtlich vom Orthonitrobenzaldehyd oder demselben nahestehenden Verbindungen aus. Die Schliessung des Indoxylringes findet bei ihnen stets an der aliphatischen Seitenkette statt.

---

[1]) Der thatsächliche Inhalt dieser Mittheilung wurde im Jahre 1896 (August-September) in den wichtigsten Staaten zur Patentirung angemeldet; einige Patente sind inzwischen ertheilt worden. — Mit dem wissenschaftlichen Berichte zögerte ich so lange, weil ich die Absicht hatte, denselben in

Einen andern Weg betritt Paul Meyer im Jahre 1883, indem er als Ausgangsmaterial die leicht zugänglichen aromatischen Amine und Dichloressigsäure verwendet und die Indoxylringschliessung am aromatischen Kerne sich vollziehen lässt[1]).

Diese interessanten Arbeiten blieben zunächst ohne Folgen.

Als aber die mit grosser Energie betriebenen Bemühungen, die Baeyer'schen Synthesen in die Technik einzuführen, erfolglos blieben, betrat Carl Heumann im Jahre 1890 mit seiner Synthese des Indigos aus Anilin und Chloressigsäure entschieden und zielbewusst einen parallel laufenden Pfad[2]). Der Erfolg ist noch in frischer Erinnerung. Die gesunkenen Hoffnungen auf einen Sieg des künstlichen Indigos über den natürlichen erhielten einen mächtigen Aufschwung, jedoch nur, um alsbald noch tiefer, als vorher zu sinken.

Die Synthese scheiterte an der Gewaltsamkeit des Verfahrens. Die Kalischmelze bei ca. 300° können sowohl das Ausgangsmaterial, wie das Reactionsproduct schwer vertragen[3]).

Ein milderes Verfahren — niedrigere Schmelztemperatur — kommt bei der Heumann'schen Indigosynthese aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure zur Anwendung. Dem entsprechend sind auch die Resultate günstigere. Bei dieser Synthese aber, bei der statt Anilin die schwieriger zugängliche Anthranilsäure verwendet wird, findet der Ringschluss wieder an der aliphatischen Seitenkette statt[4]).

Lassen wir jedoch die wichtigsten Synthesen ringförmiger Verbindungen Revue passiren, so finden wir zahlreiche Fälle, in denen der Ringschluss auch am aromatischen Kerne mit spielender Leichtigkeit vor sich geht.

Die Gründe, weshalb ein Ringschluss in einem Falle grosse Schwierigkeiten macht, in einem anderen Falle aber beinahe spontan vor sich geht, sind meistens nicht leicht zu ersehen. — Offenbar spielen hier die »Imponderabilien« der chemischen Synthese eine ausschlaggebende Rolle — nicht zum geringsten wohl die räumlichen Verhältnisse.

---

vollständiger Form vorzubereiten. Meine Zeit ist jedoch durch die Aufgabe der Ueberführung der Synthese in die Technik vollständig in Anspruch genommen; deshalb muss ich mich doch zunächst zu der kurzen, vorläufigen Mittheilung entschliessen.

[1]) Diese Berichte 16, 926, 2261. D. R.-P. 25136, 27979. Vgl. Duisberg, diese Berichte 18, 190.

[2]) Diese Berichte 23, 3045. D. R.-P. 54626.

[3]) Heinrich Caro, diese Berichte 25c, 1071; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. II, S. 100; Hentschell, Journ. f. prakt. Chem. 57, 198.

[4]) Diese Berichte 23, 3434. D. R.-P. 56273, 85071.

Diese Erwägungen im Vereine mit einigen experimentellen Beobachtungen, über die bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll, führten mich zu der Vermuthung, dass für die Herstellung des Indoxylringes die Anilidomalonsäure, $C_6H_5 . NH . CH(CO_2H)_2$, besonders geeignet sein könnte.

Diese Säure ist jedoch, ebenso wie die einfache Malonsäure, im freien Zustande zu unbeständig; die Salze dagegen sind schwer schmelzbar. Deshalb griff ich zunächst zu dem Ester der Anilidomalonsäure, der zugleich auch leichter zugänglich ist, als die freie Säure und die Salze.

Meine Vermuthung hat sich bestätigt.

Ohne jegliches Condensationsmittel, bei einfachem Erhitzen, schliesst der Anilidomalonsäureester, unter Abspaltung von Alkohol, den Indoxylring, nach dem Schema:

$$C_6H_5 . NH . CH\langle^{CO_2R}_{CO_2R} = R.OH + C_6H_4\langle^{NH}_{CO}\rangle CH . CO_2R.$$

Schon gegen 200° beginnt diese Reaction, bessere Ausbeuten erzielt man jedoch bei höherer Temperatur.

Aehnlich dem Anilidomalonsäureester verhalten sich, wie zu erwarten war, die entsprechenden Derivate der substituirten Aniline, wie der aromatischen Amine überhaupt. Es liegt somit eine ganz allgemeine Synthese von Indoxylsäureestern vor, von denen bis jetzt nur der einfachste Repräsentant zugänglich war[1]).

Die Ausbeuten sind gut, in einzelnen Fällen der Theorie nahekommend.

Nun lässt sich der Indoxylsäureester mit grosser Leichtigkeit in Indigo überführen. Die, durch Verseifung des Esters erhaltene, Indoxylsäure geht bei Einwirkung von Luft auf die alkalische Lösung, sowie durch andere Oxydationsmittel, glatt in Indigo über[1]).

Offenbar wird dabei aus der Indoxylsäure durch Abspaltung von Kohlensäure zunächst Indoxyl gebildet, welches dann zu Indigo oxydirt wird.

$$C_6H_4\langle^{NH}_{CO}\rangle CH . CO_2H \longrightarrow C_6H_4\langle^{NH}_{CO}\rangle CH_2$$

$$\longrightarrow C_6H_4\langle^{NH}_{CO}\rangle C = C\langle^{NH}_{CO}\rangle C_6H_4 .$$

Ganz analog verhalten sich die anderen von mir dargestellten Indoxylsäureester: sie lassen sich alle leicht in Indigofarbstoffe überführen.

Die Synthese ermöglicht somit die Herstellung von Indigofarbstoffen verschiedenster Art.

---

[1]) A. Baeyer, diese Berichte 14, 1742.

Die Leichtigkeit, mit der die Indoxylsäuren in die entsprechenden Indigofarbstoffe übergeführt werden können, erlaubt die Küpe event. zu umgehen und die Farbstoffe direct auf der Faser aus den Indoxylsäuren zu entwickeln [1]).

## Experimenteller Theil.

Die alphylirten Amidomalonsäureester entstehen in glatter Weise bei Einwirkung der aromatischen Amine auf Chlor- oder Brom-Malonsäureester nach der Gleichung:

$$Ph.NH_2 + CHX(CO_2R)_2 = Ph.NH.CH(CO_2R)_2 + HX.$$

Zur Neutralisation des Halogenwasserstoffs wird ein überschüssiges Molekül Amin zugesetzt.

Die Reaction geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, durch Erhitzen wird sie beschleunigt.

Bei Verwendung flüssiger Amine kann man ohne Lösungsmittel arbeiten, die festen werden zuerst in Lösung gebracht.

Der Brommalonsäureester reagirt beträchtlich schneller, als der Chlorester. Aus diesem Grunde, sowie wegen anderer Vortheile bei Versuchen im Laboratorium, ist im Folgenden die Arbeitsweise mit dem Bromester beschrieben, welche sich jedoch nur in der Dauer der Einwirkung von der Arbeitsmethode mit dem Chlorester unterscheidet.

### Anilidomalonsäureester.

239 g Brommalonsäureäthylester (1 Mol.) werden mit 184 g Anilin (2 Mol.) vermischt. Die Mischung trübt sich sogleich und bald darauf beginnt eine Ausscheidung von Krystallen (bromwasserstoffsaures Anilin). Man lässt 1—2 Tage stehen, bis beinahe die ganze Flüssigkeit erstarrt ist. Dann giebt man Wasser und etwas Salzsäure hinzu und schüttelt tüchtig durch. Das Anilinsalz geht in Lösung, während Anilidomalonsäureester als Oel zu Boden fällt. Man giesst das Wassser ab, wäscht das Oel mit salzsäurehaltigem Wasser und stellt es an einen kühlen Ort, wo es nach einiger Zeit erstarrt. Die Krystalle werden mit Wasser gewaschen und abgepresst. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Ester alsbald rein in schwach braunen oder farblosen Krystallen, die bei 45° schmelzen und in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

$C_{13}H_{17}NO_4$. Ber. N 5.57. Gef. N 5.53.

### Para-Toluidomalonsäureäthylester.

Zu seiner Darstellung löst man 2 Mol. *p*-Toluidin in Alkohol auf, giebt zur Lösung 1 Mol. Brommalonsäureäthylester und verfährt im Uebrigen wie oben.

[1]) Vergl. D. R.-P. No. 85071. (Bad. Anilin- und Soda-Fabrik.)

Der *p*-Toluidomalonsäureäthylester schmilzt bei 55° und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{14}H_{19}NO_4$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.19.

### β-Naphtylamidomalonsäureäthylester.

Man löst 2 Mol. β-Naphtylamin in heissem Alkohol auf, giebt zur Lösung 1 Mol. Brommalonsäureester und erhitzt ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich der gewünschte Ester in Krystallnadeln aus. Man filtrirt, wäscht zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um. Schmp. 88°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{17}H_{19}NO_4$. Ber. N 4.65. Gef. N 4.64.

Zur Darstellung von

### Indoxylsäureäthylester

aus Anilidomalonsäureester wird letzterer in einen Rundkolben oder eine Retorte geschüttet und das Gefäss in ein Paraffinbad von der Temperatur 260—265° gebracht. Die Krystalle schmelzen, und bald steigen aus der geschmolzenen Masse in stürmischer Weise Blasen auf. Man erhitzt unter Rühren etwa 10 Minuten, bis die Blasenentwickelung schwach geworden ist, nimmt das Gefäss aus dem Bade, kühlt bis auf ca. 100° ab und kocht mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols aus.

Nach dem Abkühlen lässt man noch ca. ½ Stunde stehen, wobei sich ein hochschmelzendes Nebenproduct in gelben Krystallen ausscheidet. Man filtrirt dann und scheidet aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Wasser den Indoxylsäureester aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird er gereinigt. Die Eigenschaften des so gewonnenen Indoxylsäureesters entsprechen in allen Stücken den von A. v. Baeyer beschriebenen, nur schmilzt mein Product 4—5° niedriger, nämlich bei 116—117°.

### *p*-Tolylindoxylsäureäthylester.

*p*-Toluidomalonsäureester wird in ähnlicher Weise geschmolzen und weiter verarbeitet wie Anilidomalonsäureester. Hier scheint jedoch eine um etwa 10° niedrigere Temperatur günstiger zu sein.

*p*-Tolylindoxylsäureäthylester krystallisirt in farblosen Krystallen vom Schmp. 155—156°. Er ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, leicht dagegen in Alkohol und Benzol löslich. Er löst sich, ebenso wie der Indoxylsäureester, in Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

$C_{12}H_{13}NO_3$. Ber. C 65.75, H 5.94, N 6.39.
Gef. » 65.75, » 6.76, » 7.06.

Beim Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden wird der Tolylindoxylsäureester verseift, unter Bildung von Salzen der *p*-Tolylindoxylsäure. Beim Durchleiten von Luft durch die Salzlösungen fällt

*p*-Tolylindigo

aus. Er sieht dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich aus, nur ist er etwas leichter löslich, als dieser.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich *p*-Tolylindoxylsäureester mit schwach gelber Farbe auf, die beim Erhitzen unter Bildung von *p*-Tolylindigosulfosäure in ein grünliches Blau übergeht.

β-Naphtylindoxylsäureäthylester.

Zu seiner Darstellung wird β-Naphtylamidomalonsäureester bei etwa 230° geschmolzen. Die Alkoholabspaltung geht ruhig vor sich und ist nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden beendet.

Nach einigem Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einem grünlich gefärbten Krystallkuchen von beinahe reinem β-Naphtylindoxylsäureäthylester. Zur vollständigen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Schmp. 158°.

$C_{15}H_{13}NO_3$. Ber. C 70.59, H 5.1, N 5.49.
Gef. » 70.43, » 5.5, » 5.49.

Der β-Naphtylindoxylsäureester ist in seinen Eigenschaften den anderen Indoxylsäureestern ähnlich.

Durch Verseifung und nachherige Oxydation wird er in β-Naphtylindigo übergeführt.

Diesen Indigo hat schon im Jahre 1892 H. Wichelhaus aus β-Naphtylamin und Chloressigsäure dargestellt[1]).

Besonders merkwürdig ist das Verhalten der Lösungen des β-Naphtylindigos, die im auffallenden und im durchfallenden Lichte verschiedene Färbungen zeigen. So ist z. B. die alkoholische Lösung, sowie die Anilinlösung im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden dagegen grün. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure hat eine prächtige grünlich-blaue Farbe.

Vorstehende Arbeit wurde in dem Organisch-chemischen und dem Technologisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg 1895—1896 ausgeführt.

Die technische Verwerthung der Synthese hat die Anilinfarbenfabrik Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. übernommen.

Charlottenburg 1898.

[1]) Diese Berichte 26, 2547; D. R.-P. 69639.

## 304. C. Liebermann: Warnung vor alkalischen Glassorten.

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 13. Juni 1898.)

Von einigen grösseren, hiesigen Glashandlungen wird seit längerer Zeit, namentlich zu Reagensgläsern, ein derartig alkalisches Glas verwendet, dass beim Arbeiten in solchen Glasgefässen die gröbsten Fehler entstehen müssen und eine Warnung mir durchaus am Platze erscheint. Diese Reagensgläser werden meist jedes einzelne in feines Papier gewickelt in den Handel gebracht, offenbar ihrer leichten Verwitterung wegen, wovon sie auch so noch oft die Spuren in hübschen Efflorescenzen zeigen. Giesst man in die ausgewickelten Gläser rothe Lakmustinctur, farblose Phenolphtaleïn-, Hämatoxylin-, Brasilin-Lösung, oder andere Indicatoren, so nehmen diese sofort die intensive Färbung ihrer alkalischen Lösung an. Nach sorgfältigem Waschen und Putzen der Gläser derselbe Vorgang, nur dass die alkalische Reaction jetzt in der Kälte einiger Minuten bis zu ihrem Eintritt bedarf; beim Kochen erscheint sie sofort. Die Gläser, die übrigens äusserlich sehr schön, blank und leicht zu reinigen sind, und niemals springen, eignen sich förmlich zu Vorlesungsversuchen über Farbstoffreactionen gegen Alkali; so wird Fuchsinlösung beim Kochen in ihnen entfärbt durch Bildung der farblosen Rosanilinbase u. s. w.; für die Indigosynthese aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton reicht allerdings ihr Alkaligehalt nicht aus. 12-stündiges Wässern der Gläser mit 5-procentiger Salzsäure nützt nur vorübergehend, beim Kochen in den Gläsern wird gleich wieder Alkali abgegeben. Selbst nach 5-stündigem Kochen der Gläser mit derselben Salzsäure, wobei bereits schwache Entglasung eintrat, war der Uebelstand noch nicht dauernd gehoben.

In offenbar aus demselben Glase bestehenden Präparatenröhrchen überziehen sich beim Aufbewahren säureartiger Farbstoffe (Brasilin, Alizarin u. A.) in denselben die Innenwände mit einem Anflug des Farbstoffnatriumsalzes.

Kolben und Bechergläser derselben Handlungen bestanden nicht aus diesem alkalischen Glase und erwiesen sich im Ganzen als kochbeständig.

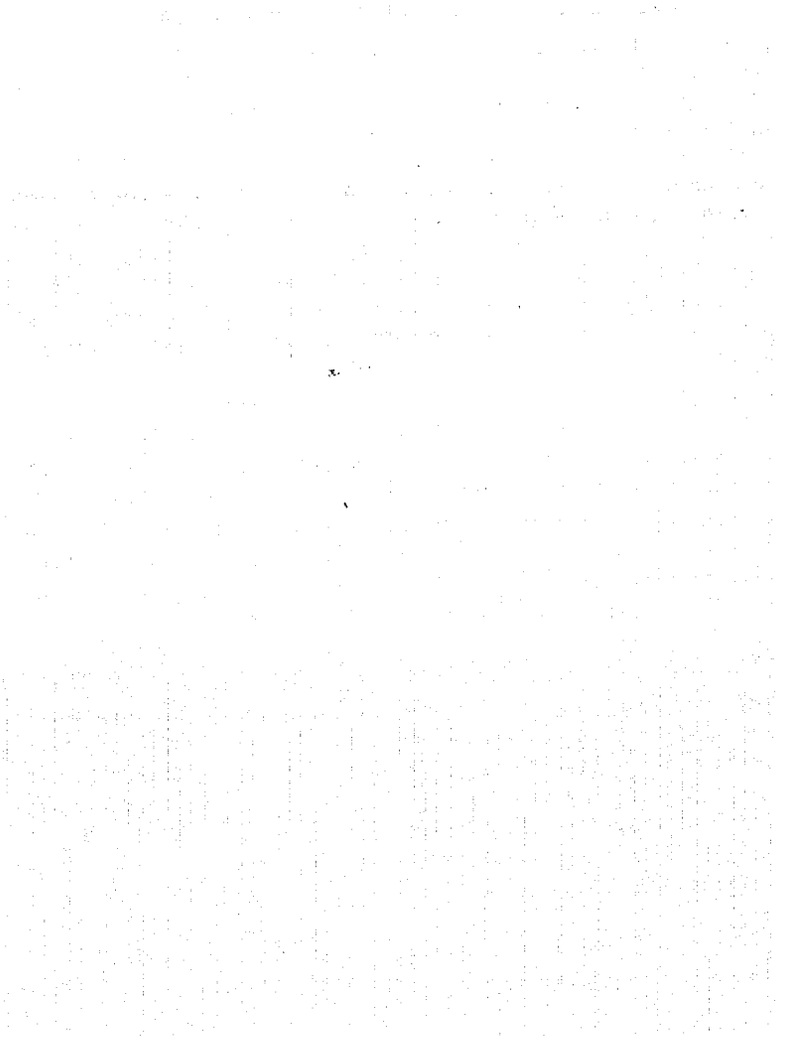
Quantitative Bestimmungen über die Alkaliabgabe und die Analyse dieser Glassorte wird mein Assistent, Herr Hoyer, an anderer Stelle mittheilen.

Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

## 305. Richard Willstätter: Berichtigung.

In meine Mittheilung »Ueber die Constitution der Spaltungsproducte von Atropin und Cocaïn« (Heft 10, S. 1534) hat sich ein sinnentstellender Druckfehler eingeschlichen. Die Worte »Tropin nach Merling« sind durch ein Versehen des Setzers den drei von mir neuerdings in Betracht gezogenen Constitutionsformeln des Tropins (S. 1538) beigefügt worden, während dieselben unter die beiden aus G. Merling's Abhandlung citirten Tropinformeln auf S. 1537 gesetzt werden sollten.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.



# Sitzung vom 11. Juli 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 29. Juni 1898.

Der Vorsitzende begrüsst Hrn. Dr. Jean Perrin aus Paris, welcher der Sitzung als Gast beiwohnt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Theel, Dr. W., Berlin;
Göbel, Director Dr. E., Mannheim;
Strecker, W., Heidelberg;
Bauer, Rud., München;
Kemnitz, P., Henkel, F., Rostock;
Siebert, Dr. O., Cassel.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Burrow, Harry, Untere Neckarstr. 19, Heidelberg (durch K. Auwers und L. Gattermann);
Uhlenhuth, Dr. Rudolf, Assistent, Georgstr. 12,
Kugel, Dr. Max, Assistent, Lessingstr. 17,
May, Alfred, Bölbergasse 4,
Schilling, Freiherr Rudolf v., Lessingstr. 7,
Mentzel, Kurt, Fleischerstr. 31,
Halle a. S. (durch J. Volhard und D. Vorlaender);

Schmidt, Otto, Brüderstr. 7, Köln
Tschirner, Fred, Eidgenöss. Polytechnicum, Zürich
} (durch E. Bamberger und F. Treadwell);

Meihuizen, S. H., Fabrikant, Veendam [Holland] (durch L. Aronstein und S. Hoogewerff);

Marcuse, Arthur, Kurfürstenstr. 54, Berlin W.
Hohenemser, Willy, Englischestr. 29, Charlottenburg
} (durch C. Liebermann und R. Wolffenstein).

---

**Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:**

938. Arnold, Carl. Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse anorganischer und organischer Körper sowie zur toxicologisch-chemischen und medicinisch-chemischen Analyse. 4. Aufl. Hannover-Berlin 1898.

939. Carnot, Adolphe. Traité d'analyse des substances minérales. Tome I: Méthodes générales d'analyse qualitative et quantitative. Paris 1898.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. — Der Schriftführer: A. Pinner.

---

Auszug aus dem

## Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 29. Juni 1898.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, Th. Diehl, E. Fischer, S. Gabriel, J. H. van 't Hoff, A. Pinner, C. Schotten, F. Tiemann, H. Wichelhaus, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 29: Der Vorstand beräth über den Antrag des Redacteurs der »Berichte«, das bisherige Sachregister der »Berichte« in Zukunft zu ersetzen durch

a) ein alphabetisch geordnetes Sachregister, welches die anorganischen Verbindungen, allgemeine Gruppenbezeichnungen und diejenigen organischen Verbindungen aufführt, denen eine bestimmte empirische Formel noch nicht beigelegt ist.

b) ein Register der empirischen Formeln, welches alle organischen Verbindungen aufführt, denen eine bestimmte empirische Formel beigelegt ist, und welches nach dem System angeordnet ist, das von M. M. Richter in seinen »Tabellen der Kohlenstoff-Verbindungen« (Berlin 1884) begründet und mit Erfolg durchgeführt ist.

Der Redacteur theilt mit, dass die Publications-Commission diesen Antrag geprüft hat und ihn dem Vorstand einstimmig zur Annahme empfiehlt, dass ferner auf die von der Publications-Commission veranlasste Umfrage von den auswärtigen Vorstandsmitgliedern und den Vertretern der Deutschen chemischen Gesellschaft in der internationalen Nomenclatur-Commission sieben Herren (nämlich die HHrn. A. v. Baeyer, F. Beilstein, C. Duisberg, L. Gattermann, M. Le Blanc, E. O. v. Lippmann und G. Schultz) ihre volle Zustimmung erklärt haben, während keine ablehnende Meinungsäusserung eingegangen ist. Der Vorstand stimmt darauf einstimmig obigem Antrage zu und beschliesst, dass die neue Art der Registrirung mit dem laufenden Jahrgang 1898 beginnen soll.

Auszug aus No. 30: Der Vorsitzende theilt mit, dass die »Gesellschaft in Firma Hofmann-Haus, G. m. b. H. in Berlin« am 15. Juni 1898 constituirt ist, und dass als Mitglieder des Curatoriums die HHrn.

G. Kraemer, C. A. Martius, J. Rütgers, C. Scheibler, W. Spindler und F. Tiemann,

gewählt sind; als Vorsitzender des Curatoriums ist Hr. Martius, als stellvertretender Vorsitzender Hr. Tiemann gewählt.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: F. Tiemann.

# Mittheilungen.

## 306. P. Jannasch und W. Hinrichsen: Ueber alkylirte Anisole und Phenetole.

### I. *o*-Aethylphenetol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Die Darstellung eines reinen, einheitlichen *o*-Aethylphenetols, $C_6H_4(^{II}C_2H_5).O^{I}C_2H_5$, erfolgte nach der Fittig'schen Synthese vom *o*-Jodphenetol aus durch Einwirkung von Jodäthyl und Natrium. Hierzu wurden 25 g Monojodphenetol (aus Phenetidin nach der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen) mit 20 g Jodäthyl und 8 g Natrium versetzt und, da bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach mehrtägigem Stehen keinerlei Reaction eintrat, 4—5 Stunden im Paraffinbade auf 120—140° erhitzt, worauf wir das Einwirkungsproduct noch längere Zeit sich selbst überliessen. Als Verdünnungsflüssigkeit bei der Reaction eignete sich am besten Benzol. Man decantirt nun die Flüssigkeit möglichst von dem *Jodnatrium* und dem überschüssigen Natrium ab, indem man dieselbe vorsichtig durch einen nur mit Platinconus versehenen Trichter giesst und laugt am Ende die rückständige Masse mehrmals mit Benzol aus. Alles über 125° Siedende wird schliesslich sorgfältigst fractionirt. Man erhält hierbei sehr bald reichliche Mengen einer constant bei 189—192° siedenden, nicht erstarrenden, lebhaft lichtbrechenden Flüssigkeit von eigenartig ätherischem und zugleich schwach phenolähnlichem Geruch. Bei der Nitrirung und Bromirung liefert das *o*-Aethylphenetol Gemische von flüssigen und krystallisirten Derivaten, mit deren Reindarstellung wir gegenwärtig beschäftigt sind.

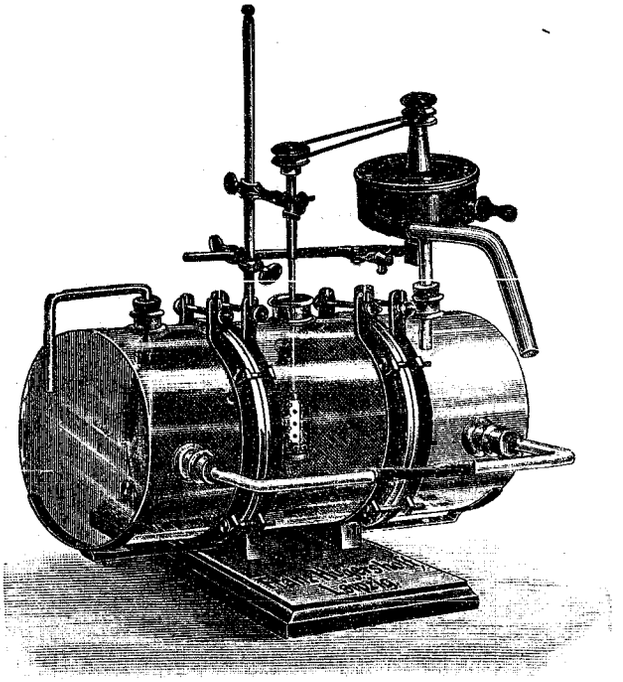
0.1180 g Sbst.: 0.3455 g $CO_2$ = 79.87 pCt. C (ber. 79.94 pCt.) und 0.1006 g $H_2O$ = 9.54 pCt. H (ber. 9.40 pCt.).

Heidelberg. Universitätslaboratorium, Juni 1898.

## 307. M. Siegfried: Ein Dialysirapparat.

(Eingegangen am 4. Juli.)

Das Bedürfniss nach einer schnell und zuverlässig arbeitenden Dialysirvorrichtung veranlasste mich zur Construction des in beistehender Figur abgebildeten Dialysirapparates. Derselbe besitzt drei Glas-



gefässe, von denen die beiden äusseren die Form eines grösseren Handexsiccators, das mittelste die eines Ringes haben. Zwischen diesen mit angeschmolzenen und abgeschliffenen Krämpen versehenen Gefässen werden zwei Scheiben von Pergamentpapier, durch Gummiringe gedichtet, mittels federnder, an den Krämpen anliegender, durch vier Schrauben zusammengepresster Messingringe wasserdicht befestigt. Durch diese Pergamentpapierscheiben wird der Inhalt des Glasringes, welcher zur Aufnahme der zu dialysirenden Flüssigkeit dient, abgegrenzt.

Die beiden äusseren Gefässe tragen je einen seitlichen und einen oberen Tubus. Die seitlichen Tuben communiciren durch rechtwinklig gebogene, mittels eines kurzen Stückes Gummischlauches verbundene Glasröhren. Das mittlere Gefäss besitzt oben einen geräumigen Tubus, durch den ein Rührer eingeführt ist. Dieser Rührer wird durch

eine Wasserturbine, die an demselben Gestell, auf dem der Apparat montirt ist, befestigt ist, bewegt. Mit Hülfe eines auf den oberen Tubus des in der Figur rechts gelegenen Gefässes aufgesetzten T-Rohres wird das aus der Turbine ausfliessende Wasser in den Apparat geleitet, während der Ueberfluss durch das nach unten gebogene Ende des T-Rohres nach aussen tritt. Das durch das rechte Gefäss einfliessende Wasser drängt das Wasser aus diesem Gefäss durch die Verbindungsröhren in das linke seitliche Gefäss, aus dem es durch den oberen Tubus mittels einer kurz abgeschnittenen Glasröhre nach aussen fliesst.

Bei diesem Apparate werden Undichtigkeiten, wie sie beim Knicken von Pergamentschläuchen vorkommen, vermieden. Die zu dialysirende Flüssigkeit lässt sich während der Dialyse unausgesetzt beobachten und wird durch den Rührer fortwährend gemischt, sodass die Diffusion innerhalb der Flüssigkeit eliminirt wird. Der Vortheil dieses Mischens, auf den bereits A. Gürber[1]) hingewiesen hat, kommt um so mehr zur Geltung, je durchlässiger die verwendete Membran ist.

Der Apparat wird durch die Firma Franz Hugershoff in Leipzig in drei Grössen ausgeführt. Das mittlere Gefäss des grössten Apparates fasst ca. 2.5 Liter. Selbstverständlich lässt sich auch destillirtes Wasser verwenden, in welchem Falle das aus der Turbine ausfliessende Wasser vollständig nach aussen geleitet wird.

Leipzig, 2. Juli 1898.

---

## 308. D. Vorländer und P. Herrmann: Ueber Malonsäuremethylanilid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a/S.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Das Methylanilid der Malonsäure ist bereits von Freund[2]) beschrieben worden. Aus der vorliegenden Abhandlung geht hervor, dass das Anilid in Form seiner Natriumverbindung wie der Malonsäureester zu Synthesen verwendet werden kann.

### Darstellung des Methylanilids.

30 g Malonsäureamid werden mit 150 g Methylanilin im Oelbade 6 Stunden auf 200°, dann noch mehrere Stunden allmählich bis 240° steigend erhitzt, bis keine Ammoniakentwickelung mehr bemerkbar ist. Man destillirt das überschüssige Methylanilin vollständig im Wasserdampfstrom ab und dann erstarrt das zurückbleibende braune

[1]) Verhandlungen der physik.-med. Ges. Würzburg 28.

[2]) Diese Berichte 17, 137.

Oel krystallinisch. Das Rohproduct (65—70 g) wird in kochendem Aether gelöst und durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels zur Krystallisation gebracht. Es lässt sich auch durch fractionirtes Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther reinigen. Erhalten: 50 g.

Schmp. 108—109°; tafelige Prismen aus Aether. Es krystallisirt nach der Reinigung mit Aether leicht aus kochendem Wasser oder aus wenig wasserhaltigem Methylalkohol; nicht löslich in Salzsäure.

### Verhalten gegen Natrium.

Auf Zusatz der äquivalenten Menge Natriumhydrat zur Lösung des Methylanilids in der 10-fachen Menge trocknen Benzols entwickelt sich Wasserstoff, und das Metall verschwindet nach etwa 12-stündigem Stehen oder beim Erwärmen vollständig. Das entstandene Natriumsalz des Methylanilids bleibt grösstentheils im Benzol gelöst.

### Methylanilid der Aethantetracarbonsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5(CH_3)N.CO \\ C_6H_5(CH_3)N.CO \end{matrix}\!\!>\!CH-HC\!<\!\!\begin{matrix} CO.N(CH_3)C_6H_5 \\ CO.N(CH_3)C_6H_5 \end{matrix}.$$

Zu einer aus 11 g Methylanilid, 100 ccm trocknem Benzol und 0.9 g Natrium bereiteten Lösung des Natriumsalzes lässt man eine Lösung von 5 g Jod in 150 ccm Benzol tropfen. Die Farbe des Jods verschwindet rasch, und mit dem Jodnatrium scheidet sich ein harziger, bräunlicher Niederschlag ab. Die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten 8.2 g Reactionsproduct, welches nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist in kleinen, glänzend-weissen Prismen krystallisirt.

Schmp. 231° ohne Zersetzung; enthält kein Jod; löslich in Chloroform und kochendem Benzol; wenig löslich in Aceton.

Ber. C 72.6, H 6.1, N 10.0.
Gef. » 72.4, » 6.4, » 10.0.

Mol.-Gew. in Naphtalinlösung: Ber. 562.
Gef. 586 u. 553.

Durch Spaltung der Verbindung mit kochender Salzsäure entsteht Bernsteinsäure, welche Essigester der sauren Flüssigkeit entzieht.

Aequiv. d. Titr.: Gef. 61. Ber. 59.

### Jodmalonsäuremethylanilid.

Wie oben erwähnt, enthält das bei der Einwirkung von Jod entstandene Jodnatrium einen harzigen Körper, der nach mehrmaligem Verreiben mit Wasser in fester Form zurückbleibt. Dieser ist jodhaltig und krystallisirt aus Alkohol in schönen, silberglänzenden Blättchen.

Schmp. unter Zersetzung bei etwa 164° nach vorhergehender Braunfärbung; sehr löslich in Chloroform und warmem Aceton; löslich in kochen-

dem Benzol, weniger in kaltem; kaum löslich in Aether. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Jodnatrium.

Ber. J 31.1, N 6.9.
Gef. » 31.1, » 7.2.

Mol.-Gew. in Naphtalinlösung: Ber. 408. Gef. 423.

Diese jodhaltige Verbindung, welche wir für Jodmalonsäuremethylanilid,

$$CHJ\begin{<}CO.N(CH_3)C_6H_5\\CO.N(CH_3)C_6H_5\end{>},$$

halten, entstand bei verschiedenen Versuchen, je nach den Bedingungen in wechselnden Mengen, bei einem Versuch sogar als Hauptproduct, als das Jod in absoluter alkoholischer Lösung ziemlich schnell zugesetzt wurde.

### Anlagerung von Malonsäuremethylanilid an Zimmtsäureester.

Die absolut alkoholische Lösung von Natriummalonsäuremethylanilid und Zimmtsäureäthylester (in gleichmolekularer Menge) wird 6 Stunden im Wasserbade erwärmt. Man filtrirt von einer geringen Menge zimmtsauren Natriums ab und lässt die Flüssigkeit 20 Tage mit überschüssiger Kalilauge im verschlossenen Gefäss stehen. Nach dem Abdunsten des Alkohols entzieht Aether der alkalischen Flüssigkeit Methylanilin, und durch verdünnte Schwefelsäure wird ein öliges Säuregemisch gefällt. Dieses ergiebt, nach der Spaltung mit kochender Salzsäure, Zimmtsäure und β-Phenylglutarsäure.

Beim Erkalten und Eindampfen der salzsauren Lösung krystallisirt Zimmtsäure zuerst aus, dann folgt Phenylglutarsäure, welche man schliesslich auch mit Aether extrahiren kann.

Beide Säuren sind leicht durch ihr Verhalten gegen Permanganatlösung und durch Esterificirung mit Methylalkohol und wenig conc. Schwefelsäure von einander zu unterscheiden. Der Methylester der β-Phenylglutarsäure krystallisirt aus Methylalkohol in langen, weissen Prismen oder Nadeln. Schmp. 86—87°. (Zimmtsäuremethylester: 35°.)

Ber. C 66.1, H 6.8.
Gef. » 65.5, » 6.9.

Die Phenylglutarsäure kann in beliebigen Mengen aus Zimmtsäureester und Natrium-Malonsäureester dargestellt werden[1]); wir haben sie in eine Anzahl von Derivaten (Anhydrid, Imid, Anilsäure u. A.) verwandelt. Es ist ersichtlich, dass die Anlagerung von Malonsäuremethylanilid an Zimmtsäureester in derselben Weise verläuft, wie beim Malonsäureester selbst.

[1]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. (2), 35, 352.

## 309. W. Muthmann: Ueber die Werthigkeit der Ceritmetalle.

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

(Eingegangen am 7. Juli.)

Bis jetzt liegen nur wenig experimentelle Beweise für die Dreiwerthigkeit der sogenannten seltenen Erdmetalle vor. Es ist noch nicht gelungen, die Dampfdichte irgend einer ihrer Verbindungen zu messen; die Chloride, welche sich meist zu diesem Zwecke eignen, sind so schwer verdampfbar, dass mit den bis jetzt erfundenen Apparaten sich eine genügend schnelle Verflüchtigung nicht wird erreichen lassen; überhaupt sind von den Metallen der Cerit- und Gadolinit-Gruppe flüchtige Verbindungen nicht bekannt. Als einziger Beweis für die Formeln $Ce_2O_3$, $La_2O_3$ u. s. w. sind anzusehen die Bestimmungen der specifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym, welche bekanntlich von Hillebrand in Bunsen's Laboratorium ausgeführt wurden[1]); diese Bestimmungen führten für alle drei Metalle auf ein Atomgewicht von etwa 140.

Für die meisten Chemiker dürften diese Thatsachen vollkommen genügen, um jeden Zweifel an der Richtigkeit der jetzt fast allgemein angenommenen Atomgewichte auszuschliessen. Nur von französischer Seite werden von Zeit zu Zeit Bedenken gegen die Dreiwerthigkeit der in Rede stehenden Metalle geäussert, und zwar meist auf Grund krystallographischer Untersuchungen.

Derartige Argumente sind in letzter Zeit besonders von Wyrouboff[2]) in's Feld geführt worden. In einer mühsamen und dankenswerthen Arbeit hat dieser Forscher die Silicowolframate einer Reihe von Metallen dargestellt und goniometrisch sowie optisch genau untersucht. Unter Anderem fand er ein Calciumsalz von der Formel $12WO_3 . SiO_2 . 2CaO + 27H_2O$, das rhomboëdrisch krystallisirt. Löst man die Oxyde oder Carbonate von Cer, Lanthan und Didym in Kieselwolframsäure auf und lässt bei Temperaturen über 30° verdampfen, so entstehen ebenfalls rhomboëdrische Krystalle, deren Analyse eine dem Calciumsalze analoge Formel ergab, unter der Voraussetzung, dass für das Atomgewicht der Metalle die Zahl 93 in Anrechnung gebracht, dieselben also als zweiwerthig betrachtet wurden. Auch das Thorium lieferte ein analoges Salz, und Wyrouboff theilt die Resultate seiner Messungen mit:

---

[1]) Pogg. Ann. **158**, 171; Vilson, diese Berichte 8, 655; **9**, 1046; Rammelsberg, ebenda 9, 1580.

[2]) Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie **19**, No. 7, 67.

$12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,CaO + 27\,H_2O$ 1:2.6419
$12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,CeO + 27\,H_2O$ 1:2.6820
$12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,LaO + 27\,H_2O$ 1:2.6392
$12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,DiO + 27\,H_2O$ 1:2.6660
$12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,ThO + 27\,H_2O$ 1:2.6653.

Da diese Salze auch in ihrem Habitus schöne Uebereinstimmung zeigen, nämlich überall nur die Basis $\{0001\}$ und das Rhomboëder $\{10\bar{1}1\}$ beobachtet wird, so hält sie Wyrouboff für isomorph und zieht daraus den Schluss, dass die Cer-Metalle und das Thorium zweiwerthig sind.

Bezüglich der Cer-Metalle hätte Wyrouboff nicht die so überaus complicirten Silicowolframate zu vergleichen brauchen; schon früher haben Cossa und Sella darauf hingewiesen, dass die normalen Molybdate und Wolframate der Cer-Metalle isomorph sind mit den entsprechenden Calcium-, Strontium-, Baryum- und Blei-Verbindungen, ja, Cossa hat sogar Mischkrystalle von Didymmolybdat und Calcium- bezw. Blei-Molybdat hergestellt[1]). Cossa schreibt deshalb auch $CeMoO_4$ und nicht $Ce_2(MoO_4)_3$.

Es kann nicht auffallen, dass ein Krystallograph solche Vermuthungen aufstellt, denn er hat naturgemäss das Bestreben, die Resultate seiner Untersuchungen auch theoretisch zu verwerthen. Die Hypothese, isomorphe Verbindungen müssten analoge Zusammensetzung haben, wird von manchen Mineralogen als so sicher angesehen, dass Retgers sogar so weit geht, aus der Nichtisomorphie von Telluraten mit Sulfaten zu schliessen, das Tellur gehöre garnicht in die Schwefelgruppe. Dieser Schluss ist natürlich gänzlich hinfällig; denn es liegen genug Beispiele vor für die Nichtisomorphie von Verbindungen, die ganz analog zusammengesetzt sind. Ich glaube, dass auch die Folgerungen von Cossa und Wyrouboff geradezu als falsch bezeichnet werden müssen, denn wir haben hier sehr complicirte Säuren oder Metallsäuren, und in diesen Fällen kann man aus Isomorphieverhältnissen überhaupt keine Schlüsse auf die Werthigkeit ziehen, weil gerade da eine isomorphe Vertretung von zwei dreiwerthigen durch drei zweiwerthige Atome sehr leicht möglich ist.

Vor 6 Jahren publicirte Wyrouboff[2]) eine Untersuchung über metawolframsaure Salze, die ergab, dass das Natriumsalz $Na_2W_4O_{13} + 10\,H_2O$ isomorph ist mit der entsprechenden Mangan- und Cadmium-Verbindung; die Thatsache ist sicher, denn es wurden Mischkrystalle vom Mangan- und Natrium-Salz in allen Verhältnissen dargestellt.

[1]) Vergl. darüber die Ausführungen von Arzruni in Graham-Otto's Lehrb. d. Chemie I, 3, S. 96 u. 103.

[2]) Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie 15, 63.

Damals zog Wyrouboff einen ganz andern Schluss aus seinen Messungen: »l'isomorphisme est un phénomène d'ordre purement physique et peut se rencontrer dans des corps, dont la composition est absolument différente«; es ging doch nicht gut an, Natrium für zwei- oder Mangan für einwerthig zu erklären. Bei den complicirten Silicowolframaten, bei welchen das grosse Säuremolekül naturgemäss die Krystallform viel mehr beeinflusst als das Metallatom, wird nun das *Atomgewicht mit Hülfe der Isomorphie bestimmt.* Darin liegt sicherlich ein Widerspruch. Bei den normalen Molybdaten und Wolframaten kann man sehr wohl das Vorhandensein grösserer Moleküle annehmen, in denen eine isomorphe Ersetzung von 3 Ca durch 2 Ce möglich ist; zeigen ja Molybdänsäure und Wolframsäure ohnehin grosse Neigung zur Bildung complicirter Säuren. Uebrigens erklärt Wyrouboff in der Abhandlung über Silicowolframate auch das Lithium für zweiwerthig, weil ein mit 24 Mol. Wasser krystallisirendes Lithiumsalz mit einem Calciumsalze analoger Zusammensetzung isomorph ist. Das ist doch entschieden zu weit gegangen! Ich wäre nur neugierig, welche Deutung Wyrouboff nun der Isomorphie von Lithium-, Natrium- und Silber-Dithionat geben würde. Wir hätten schliesslich nur noch zweiwerthige Metalle.

Der Schluss, den man aus jenen Untersuchungen ziehen muss, ist ein ganz anderer: Ist das Säuremolekül ein sehr grosses, so bestimmt dieses allein die Krystallform des Salzes, und man kann auf die Werthigkeit des Metalles in letzterem aus Isomorphieverhältnissen nicht schliessen.

Die übrigen Argumente, welche Wyrouboff für seine Ansicht anführt, sind ebenfalls leicht zu widerlegen. Das Gesetz von Dulong und Petit soll »keinerlei theoretische Bedeutung« haben. An die schönen Arbeiten von H. F. Weber hat er sicher nicht gedacht, als er diese Behauptung aufstellte.

»Sehr sonderbare Sesquioxyde in der That« — schreibt Wyrouboff dann weiter — »sind diese Körper, die sich nach heftigem Glühen in den schwächsten Säuren unter enormer Wärmeentwickelung lösen, sich in Berührung mit Wasser hydratisiren und das Ammoniak aus seinen Verbindungen austreiben, welche, selbst geglüht, begierig Kohlensäure anziehen unter Bildung von gesättigten unlöslichen Carbonaten, die mit Oxalsäure und Weinsäure unlösliche Salze und mit Schwefelsäure schwer lösliche neutrale Salze und gut krystallisirbare Bisulfate, mit Salz- und Fluss-Säure nicht flüchtige Verbindungen geben.«

Da solche Angaben leicht in die Literatur übergehen, so möchten wir dieselben hier ganz kurz besprechen. Beim Cer kann zunächst einmal vom Sesquioxyd überhaupt nicht die Rede sein, denn dasselbe ist sicher noch von Niemand erhalten worden. Aus dem Hydroxyd

wird man es kaum darstellen können, denn dasselbe zieht so begierig Sauerstoff aus der Luft an, dass es sich schwer filtriren lässt, ohne völlig oxydirt zu werden. Eine Cerochloridlösung wirkt nicht auf Jodwasserstoff ein; fällt man eine solche aber mit Ammoniak, und löst den Niederschlag in Salzsäure auf, so scheidet die Lösung viel Jod aus Jodkalium ab, wenn nur einen Moment die Luft hinzu konnte. Wir haben wiederholt versucht, durch Glühen von Cerocarbonat oder Oxalat im Wasserstoffstrome das Sesquioxyd zu erhalten — immer vergebens; regelmässig resultirte Cerdioxyd, das durch Wasserstoff nicht reducirt wird. Offenbar wirkt in diesen Fällen das Kohlendioxyd oxydirend.

Auf das Lanthanoxyd passen die Angaben Wyrouboff's am besten. Man erhält $La_2O_3$ leicht durch starkes Glühen von Carbonat als schneeweisses (nicht lachsfarbenes, wie man noch in einzelnen Büchern liest) Pulver. Dasselbe hydratisirt sich mit siedendem — nicht mit kaltem — Wasser; das Hydroxyd ist etwas löslich, die Reaction sehr stark alkalisch. Ammoniak wird schon in der Kälte aus seinen Salzen ausgetrieben; die Lösung zieht Kohlensäure an. Dass aber das geglühte Lanthanoxyd Kohlensäure anziehen soll, ist wieder unrichtig; auch Kalk thut das bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wir haben stundenlang Kohlendioxyd über geglühtes Lanthanoxyd geleitet, ohne dass eine Spur aufgenommen worden wäre.

Praseodymsesquioxyd hydratisirt sich nur langsam bei fortgesetztem Kochen mit Wasser; die schwach alkalische Reaction der Lösung zeigte, dass das Hydroxyd nur wenig löslich ist. Auf Neodymsesquioxyd endlich wirkt Wasser nach unseren Versuchen kaum merklich ein.

Richtig ist ja, dass das Lanthanoxyd sich dem Kalk in mancher Hinsicht ähnlich verhält. Aber muss deshalb das Lanthan zweiwerthig sein? Es ist nicht einzusehen, warum ein dreiwerthiges Metall nicht auch ein sehr stark basisches Oxyd soll bilden können.

Was die Löslichkeit der Sulfate anbetrifft, so haben wir in einer ausführlichen Arbeit vor Kurzem darüber berichtet. Cerosulfatanhydrid löst sich in kaltem Wasser viel reichlicher, als selbst Magnesiumsulfat, ein von den Sulfaten der Metalle der Calciumgruppe sehr abweichendes Verhalten.

Die ganzen Argumentationen Wyrouboff's werden übrigens hinfällig durch eine Beobachtung von G. Bodmann[1]), dass Neodymnitrat und Wismuthnitrat Mischkrystalle liefern. Da hätten wir dann eine Isomorphie, welche für die Trivalenz der Cer-Metalle sprechen würde, also das Gegentheil von dem beweist, was Wyrouboff auf ähnliche Weise fand. So wichtig und interessant des letzteren Ar-

[1]) Diese Berichte 31, 1237.

beiten auch sind — seine Untersuchungen über Polymorphismus und Pseudosymmetrie gehören ja zum Besten, was in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Krystallographie publicirt worden ist —, so sind doch seine Schlüsse in Bezug auf die Atomgewichte sicher nicht haltbar.

Wir haben nun versucht, die Frage auf anderem Wege zu entscheiden, und zwar mit Hülfe der physikalisch-chemischen Methoden, welche von Ostwald und seinen Schülern ausgearbeitet worden sind.

Bekanntlich hat dieser Forscher in Gemeinschaft mit Walden und Bredig gefunden, dass Neutralsalze ein um so grösseres Gefälle der äquivalenten Leitfähigkeit bei steigender Concentration zeigen, je höher die Basicität der Säure und die Werthigkeit des Kations ist, und zwar gilt, wenigstens angenähert, die folgende Formel:

$$C \cdot n_1 \cdot n_2 = \mu_{32} - \mu_{1024},$$

wo C eine Constante ist, die zwischen 9 und 11 schwankt. Mein Assistent, Hr. Dr. Baur, hat nun für einige reine Lanthansalze die Leitfähigkeit bei 25° bestimmt; es wurde zu den Versuchen gerade das Lanthan gewählt, weil es das am stärksten elektropositive der vier Metalle ist, und daher eine Hydrolyse seiner Salze nicht zu befürchten war. Dieselben reagirten auch völlig neutral.

Es ergab sich dabei Folgendes:

Lanthannitrat, $^1/_3 La(NO_3)_3$ t = 25°.

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 32 | 98.68 | 98.43 | 98.56 |
| 64 | 105.1 | 105.7 | 105.4 |
| 128 | 112.8 | 112.8 | 112.8 |
| 256 | 118.3 | 117.9 | 118.1 |
| 512 | 123.9 | 124.2 | 124.1 |
| 1024 | 126.5 | — | 126.5 |

Es ist also hier $\mu_{32} - \mu_{1024} = 28$.

Lanthanchlorid, $^1/_3 LaCl_3$ t = 25°.

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 32 | 98.77 | 99.33 | 99.05 |
| 64 | 105.6 | 104.9 | 105.3 |
| 128 | 112.0 | 111.8 | 111.9 |
| 256 | 117.7 | 117.0 | 117.4 |
| 512 | 122.2 | 122.0 | 122.1 |
| 1024 | 125.1 | 124.4 | 124.8 |

$\mu_{32} - \mu_{1024} = 26$.

Es wurden zur Herstellung der Lösungen ganz rein-weisse Salze verwendet. Die Versuchsreihen I und II beziehen sich auf Beobachtungen, die in verschiedenen Widerstandsgefässen gemacht wurden, um den durch Bestimmung von K etwa entstehenden Fehler möglichst

zu eliminiren. Natürlich sind die angeführten Zahlen die äquivalenten, nicht die molekularen Leitfähigkeiten.

Die obigen, mit grosser Sorgfalt ausgeführten Versuche beweisen nun mit grosser Sicherheit die Dreiwerthigkeit des Lanthans. Es ergiebt sich dies am besten aus einer Zusammenstellung derselben mit den entsprechenden Werthen für ein zweiwerthiges Metall; ich wähle dazu die Messungen von Walden an Magnesiumsalzen:

| | $\mu_{32}$ | $\mu_{1024}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| $^1/_2\,Mg(NO_3)_2$ | 97.8 | 117.5 | 19.7 |
| $^1/_2\,MgCl_2$ | 101.2 | 119.2 | 18.0 |
| $^1/_3\,La(NO_3)_3$ | 98.6 | 126.5 | 27.9 |
| $^1/_3\,LaCl_3$ | 99.0 | 124.8 | 25.8 |

Beim Baryum und Zink sind die Verhältnisse ähnlich wie beim Magnesium, und zwar scheint das Gefälle etwas mit der Basicität des Metalloxydes zurückzugehen, sodass sich für Chlorzink ein $\Delta$ von etwa 17 ergiebt.

Um die Untersuchung zu vervollständigen, wurde auch noch das Sulfat untersucht; es wurden allerdings für die Leitfähigkeit selbst sowohl als auch für das Gefälle merkwürdig kleine Werthe gefunden, allein auch hier kann man dieselben als einen Beweis für die Dreiwerthigkeit betrachten.

$^1/_6\,La_2(SO_4)_3$ $t = 25^0$

| v | $\mu_1$ | $\mu_2$ | Mittel |
|---|---|---|---|
| 32 | 40.72 | 40.99 | 40.86 |
| 64 | 47.91 | 48.57 | 48.74 |
| 128 | 54.83 | 55.06 | 54.95 |
| 256 | 63.23 | 63.57 | 63.40 |
| 512 | 73.04 | 73.12 | 73.08 |
| 1024 | 87.67 | 88.01 | 87.84 |

$\mu_{32} - \mu_{1024} = 47.$

Der Werth für das Gefälle sollte bei dreiwerthigen Metallen etwa 60, bei zweiwerthigen etwa 40 betragen. Nun wird aber bei Salzen, wo $\mu_1 . \mu_2 = 6$, der Werth 60 in Wirklichkeit niemals erreicht, und die Differenz scheint im Allgemeinen um so kleiner auszufallen, je kleiner die Leitfähigkeit für die in Betracht kommenden Concentrationen überhaupt ist. Die folgende Zusammenstellung wird dies bestätigen:

| | $\mu_{32}$ | $\mu_{1024}$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| $^1/_6\,Cr_2(SO_4)_3$ | 63.0 | 119.8 | 58.6 (Walden) |
| $^1/_6\,Al_2(SO_4)_3$ | 47.8 | 100.3 | 52.5 (Walden) |
| $^1/_6\,La_2(SO_4)_3$ | 40.9 | 87.8 | 46.9 |

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass hier unmöglich zweiwerthige Kationen vorliegen können. Ein Grund für die auffallend kleine Leitfähigkeit beim Lanthansalz ist leicht gefunden: wahrscheinlich

liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie beim Chlor- und Jod-Cadmium, wo, wie Hittorf durch Ueberführung bewiesen hat, in concentrirten Lösungen nicht nur Cadmium- und Halogen-Ionen, sondern Cadmium und $CdJ_4$ Ionen die Elektricität transportiren. So werden in unserem Falle wohl auch Anionen von der Zusammensetzung $La(SO_4)_3$ existiren, eine Annahme, die nichts Befremdendes oder Unwahrscheinliches an sich hat.

Wasserfreies Cerochlorid ist in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich und haben wir diese Eigenschaft des Salzes benutzt, um nach der Methode der Siedepunktserhöhung das Molekulargewicht dieses Körpers zu bestimmen, aus dem sich dann direct das Atomgewicht des Cers berechnen lässt. Bekanntlich erhält man das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = 100 \cdot c \cdot \frac{g}{G \cdot \Delta},$$

wo c die molekulare Siedepunktserhöhung bedeutet, welche bei indifferenten Körpern in Alkohol 11.5 ist. In unserem Falle, wo ein Salz von grosser Dissociationsfähigkeit vorliegt, hat man einen etwas grösseren Werth für c zu verwenden; ich habe die Zahl 13 in Anrechnung gebracht, welche sich aus Beckmann's Versuchen mit Jodcadmium, Chlorlithium und Kaliumacetat ableitet[1]).

Dass Cerchlorid in alkoholischer Lösung in der That dissociirt ist, zeigte ein elektrolytischer Versuch: die Flüssigkeit leitete ziemlich gut und die Kathode überzog sich schon nach wenigen Minuten mit einem amorphen, durchscheinenden Körper, der nach qualitativen Versuchen ein Ceroalkoholat ist.

Das Chlorid stellten wir auf folgende Weise dar: Reines Cerocarbonat wurde in Salzsäure gelöst, Chlorammonium zugesetzt, eingedampft und das Wasser durch Erhitzen entfernt. Dann füllten wir etwas von der Mischung von Cerochlorid und Chlorammonium in ein an beiden Enden offenes Wägegläschen und brachten dieses in ein Verbrennungsrohr, in welchem in einem luftfreien Chlorwasserstoffstrom das Chlorammonium bei Rothglut wegsublimirt wurde. Nach völligem Erkalten wurde die Salzsäure durch trockne Luft verdrängt, das Röhrchen schnell gewogen und mit der Substanz in den Siedeapparat hineingeworfen; letzterer war nach Beckmann's Angabe mit Dampfmantel construirt; der Alkohol war zwei Mal über wasserfreiem Baryt, das letzte Mal direct in den Apparat hinein destillirt worden, um Wasser nach Möglichkeit zu vermeiden. Es ergab sich Folgendes:

| | g Cerchlorid | g Alkohol | $\Delta$ | M |
|---|---|---|---|---|
| I. | 1.0775 | 22.7 | 0.265° | 233 |
| II. | 0.2625 | 24.3 | 0.061° | 230 |

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. 6, 453.

Die Formel $CeCl_3$ verlangt ein Molekulargewicht 246.5, $CeCl_2$ dagegen 164; unsere Zahlen kommen also dem theoretischen Werthe so nahe, dass jeder Zweifel ausgeschlossen sein dürfte.

Dass auch Neodym und Praseodym, sowie die Yttermetalle dieselbe Werthigkeit besitzen, daran dürfte wohl Niemand zweifeln, und hoffe ich durch die mitgetheilten Versuche die Frage endgültig zu Gunsten der Trivalenz der sogenannten seltenen Erdmetalle entschieden zu haben.

Zum Schluss sage ich den HHrn. Dr. E. Baur und H. Rölig, welche mich bei diesen Versuchen auf das Eifrigste unterstützten, meinen besten Dank.

## 310. W. Muthmann und W. Nagel: Ueber Ozomolybdate. (Permolybdate.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Vor Kurzem veröffentlichten wir eine Mittheilung über Permolybdate[1]), in welcher nachgewiesen wurde, dass eine Uebermolybdänsäure im Sinne von Péchard nicht existirt; vielmehr sind die rothen und gelben Körper, welche durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Molybdate erhalten werden, Verbindungen vom Typus des Wasserstoffsuperoxydes; sie entstehen in der Weise, dass Austausch stattfindet zwischen den zweiwerthigen Sauerstoffatomen der Molybdänsäure gegen zweiwerthige Sauerstoffdoppelatome des Wasserstoffsuperoxydes. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wurde am Ammoniumsalz erbracht; es existirt keine Verbindung von der Formel $NH_4MoO_4$ (Péchard) oder $(NH_4)_2Mo_2O_8$ (Möller); wir erhielten statt dessen zwei Körper, die vom beständigsten Salze, dem Heptamolybdat, sich ableiten, und von denen das eine zwei, das andere sieben Sauerstoffatome gegen $= O_2$ ausgetauscht hat.

Dass diese Substanzen in der That dem Wasserstoffsuperoxydtypus angehören, beweist ihre leichte Reducirbarkeit durch Permanganat, und speciell durch Silberoxyd; sie reagiren damit fast so energisch wie Wasserstoffsuperoxyd selbst. Besonders wichtig ist der Umstand, dass die Sauerstoffatome der Molybdänsäure gewissermaassen successive ersetzt werden können durch Doppelatome. Ein und dasselbe Salz giebt Körper von verschiedenem Sauerstoffgehalt bei sonst

[1]) Zeitschr. für anorg. Chem. 17, 73.

gleicher Zusammensetzung, je nachdem es mit verdünntem oder concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd behandelt wird. Da der Name »Permolybdat« eine bestimmte Oxydationsstufe des Molybdäns bezeichnet, von der aber nach unseren Untersuchungen nicht wohl die Rede sein kann, so erschien es uns wünschenswerth, einen besonderen Ausdruck für das Sauerstoffdoppelatom anzuwenden. Wir bedienen uns der Silbe Ozo und nennen unsere Körper Ozomolybdate, weil die Sauerstoffatome in denselben so gebunden sind wie im Ozon; man kann die Substanzen auffassen als Ozon, in dem ein Sauerstoffatom ersetzt ist durch den zweiwerthigen Molybdänsäure- oder Molybdat-Rest: $O_2Mo<^{O}_{O}$.

Für die Oxyde vom Wasserstoffsuperoxydtypus hat M. Traube[1]) die Bezeichnung »Holoxyde« vorgeschlagen, und wir hätten gern diesen Namen auch auf unsere Körper angewendet, allein die Ansicht Traube's, für welche die obige Bezeichnung ein Ausdruck ist, scheint uns nicht einwandfrei, wie dies auch Piccini[2]) schon ausführlich auseinandergesetzt hat. Traube meint, es könne sich das Sauerstoffmolekül genau so anlagern wie das Sauerstoffatom und vergleicht die Verbindungen des ersteren ausdrücklich mit den Doppelmolekülen $Al_2Cl_6$ und $As_4O_6$. Zur Annahme solcher »Molekülatomverbindungen«, wie Traube sich ausdrückt, liegt gar kein Grund vor. Wozu annehmen, dass »das Sauerstoffatom, und zwar nur im Molekül, drei Valenzen besitzt, von denen zwei zur doppelten Bindung beider Sauerstoffatome unter einander, die dritte, weit schwächere, dazu dient, das Molekül mit anderen Elementen zu verbinden«? Da Traube's Ansicht, soviel wir wissen, bei den Chemikern wenig Anklang gefunden hat, so wollen wir darauf nicht näher eingehen. Ueberdies wäre die Bezeichnung von Traube für unsere Zwecke zu lang und daher unpraktisch.

Die drei von uns beschriebenen Körper würden nach der vorgeschlagenen Bezeichnungsweise folgende Namen erhalten:

1. $K_2Mo_3O_{11} + 3H_2O$, Kaliumozotrimolybdat,
2. $(NH_4)_6Mo_7O_{31} + 12H_2O$, Ammoniumheptozoheptamolybdat,
3. $(NH_4)_6Mo_7O_{26} + 6H_2O$, Ammoniumdiozoheptamolybdat.

Wir haben unsere Untersuchungen nun vervollständigt durch Darstellung der freien Säure, sowie der Rubidium- und Cäsium-Salze und möchten darüber im Folgenden berichten.

[1]) Diese Berichte **19**, 1116, und **26**, 1476.
[2]) Zeitschr. für anorg. Chem. **12**, 169.

### Ozomolybdänsäure, $H_2MoO_5 + xH_2O$.

Nach Péchard's Angaben[1]) löst sich Molybdäntrioxyd in Wasserstoffsuperoxyd fast garnicht auf; wir fanden im Gegentheil, dass bei längerem Digeriren von ganz reinem, ammoniakfreiem Molybdäntrioxyd beträchtliche Mengen in Lösung gehen. Wir benutzten 25-(gewichts)-procentiges Wasserstoffsuperoxyd, liessen dasselbe 12 Stunden unter öfterem Schütteln mit der Molybdänsäure in Berührung und erhitzten zuletzt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die tief gelbroth gefärbte Flüssigkeit wurde von dem ebenfalls gelb erscheinenden Rückstande abfiltrirt und im Vacuum eingedunstet. Nach dreitägigem Stehen hatte sich ein orangeroth gefärbtes, amorphes Product abgesetzt, das mit in Eis gekühltem Alkohol und Aether gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet wurde.

$H_2MoO_5 + 1^1/_2H_2O$. Ber. $MoO_3$ 70.24, O 7.81, $H_2O$ 21.95.
Gef. » 69.37, » 7.99, » 22.64. (Diff.)

Wie man sieht, kommt in der erhaltenen Verbindung ein Atom activer Sauerstoff auf ein Molekül Molybdänsäure, während Péchard nur halb so viel Sauerstoff fand. Ob gerade das Hydrat $H_2MoO_5$ oder nicht vielleicht $H_2Mo_2O_9$ verliegt, ist natürlich nicht zu unterscheiden; ebenso legen wir auf den Wassergehalt keinen sonderlichen Werth, weshalb derselbe auch in der Ueberschrift nicht angegeben wurde. Der Wassergehalt wird hier, wie bei Kieselsäure, Aluminiumhydroxyd u. s. w., von Druck und Temperatur abhängen; wir schliessen uns in dieser Beziehung der Ansicht von van Bemmelen[2]) an.

Der Sauerstoffgehalt wurde mit Permanganat bestimmt; man muss zum Lösen ziemlich starke Schwefelsäure nehmen, da der Körper, nachdem er einmal lufttrocken geworden, in Wasser sich nur sehr schwer auflöst. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Körper vollkommen beständig und verliert keinen Sauerstoff; auch mit Wasserdampf gesättigte Luft ist ohne zersetzenden Einfluss.

Auf Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure wirkt die Ozomolybdänsäure oxydirend unter Halogenabscheidung: bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell beim Erwärmen; die Erscheinung ist genau dieselbe wie bei Ueberschwefelsäure. Hypochlorite und Silberoxyd werden unter Aufbrausen sofort reducirt; im letzteren Falle ist dem Sauerstoff etwas Ozon beigemengt, das man am Geruch und an der Wirkung auf Jodkalium-Stärkepapier erkennt.

### Rubidiummolybdate.

Das zur Herstellung der Präparate verwendete Rubidiummolybdat wurde durch Zusammenschmelzen von Rubidiumcarbonat und reinem

[1]) Ann. chim. phys. [6] **28**, 548.
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 233.

Molybdäntrioxyd hergestellt, und zwar verwendete man auf 1 Mol. $Rb_2CO_3$ 3 Mol. $MoO_3$. Die weisse krystallinische Schmelze wurde gepulvert und wiederholt mit Wasser ausgekocht; es hinterblieb ein weisses Krystallpulver, bestehend aus wasserfreiem Rubidiumtrimolybdat.

$Rb_2Mo_3O_{10}$. Ber. $Rb_2O$ 30.21, $MoO_3$ 69.79.
Gef. » 30.37, » 70.17.

Aus dem ersten Auszug der Schmelze krystallisiren beim Concentriren über Schwefelsäure feine, weisse Nadeln des Trimolybdates mit einem Molekül Krystallwasser; dieses Salz ist noch nicht beschrieben worden.

$Rb_2Mo_3O_{10} + H_2O$. Ber. $Rb_2O$ 29.25, $MoO_3$ 67.92, $H_2O$ 2.83.
Gef. » 29.12, » 67.97, » 3.09.

Wurde das wasserfreie Salz durch längeres Kochen mit einer grossen Menge Wasser gelöst und langsam abgekühlt, so entstand das schon von Delafontaine beschriebene $^7/_3$-fach saure Salz mit vier Molekülen Wasser, das isomorph mit dem gewöhnlichen Ammoniummolybdat und viel beständiger ist, als das Kaliumsalz von analoger Zusammensetzung:

$Rb_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$. Ber. $Rb_2O_3$ 34.07, $MoO_3$ 61.54, $H_2O$ 4.39.
Gef. » 34.04, » 61.72, » 4.58.

### Rubidiumozomolybdate.

Es war einigermaassen schwierig, einheitliche Producte zu erzielen, denn je nach der Concentration des Wasserstoffsuperoxydes und dem Gehalt der Lösung an Rubidiumsalzen krystallisirten verschiedene Producte aus, die sowohl im Sauerstoffgehalt, als auch im Verhältniss von Metall zu Säure differirten. Wir haben im Ganzen vier einheitliche Salze erhalten, von denen freilich das sauerstoffreichste amorph, die drei übrigen jedoch schön krystallisirt waren. Wir beschreiben dieselben, wie wir sie nach einander erhielten.

1. $3Rb_2O.10MoO_4 + 14H_2O$. Etwa 10 g wasserfreies $Rb_2Mo_3O_{10}$ wurden unter Erwärmen mit 30 ccm 25-proc. Wasserstoffsuperoxyd digerirt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Aus der tief orangeroth gefärbten Flüssigkeit hatte sich nach 24-stündigem Stehen über Schwefelsäure ein tief gelbroth gefärbtes Product abgeschieden, welches von der Mutterlauge abfiltrirt und durch Waschen mit abgekühltem Alkohol und Aether von der Lösung befreit wurde. Das ganz amorphe Pulver wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und analysirt.

$3Rb_2O.10MoO_4 + 14H_2O$. Ber. $Rb_2O$ 23.15, $MoO_3$ 59.75, O 6.64, $H_2O$ 10.46.
Gef. » 23.47, » 60.25, » 6.69, » 10.39.
» 23.23.

Das Verhältniss von activem Sauerstoff zu Molybdän ist in diesem Salze genau 1:1; an sämmtlichen Molybdänatomen befindet sich also je eine -O-O-Gruppe. Auch beim Ammonium haben wir früher ein Salz mit demselben Sauerstoffverhältniss bekommen, das schön krystallisirt war. Das Rubidiumsalz war amorph, und dieser Umstand lässt die obige Formel, was den Wassergehalt und das Verhältniss von Basis zu Säure anbetrifft, einigermaassen unsicher erscheinen; bei amorphen Körpern hat man niemals Garantie für völlige Einheitlichkeit. Wir möchten ausdrücklich auf diesen Umstand hinweisen, denn gerade bei der Molybdänsäure, die so sehr verschiedenartige saure Salze zu bilden vermag, bekommt man leicht Mischungen. Wir legen das Hauptgewicht auf den Sauerstoffgehalt.

Aus der vom obigen amorphen Producte abfiltrirten Mutterlauge krystallisirte beim Stehen über Schwefelsäure ein Salz, das zunächst beschrieben werden soll.

2. $Rb_2O.2MoO_3.MoO_4 + 3H_2O$. Dasselbe bildet citronengelbe, sternförmig gruppirte Krystallnadeln, welche dem monosymmetrischen System angehören. Dieselben lassen sich aus wasserstoffsuperoxydhaltigem Wasser umkrystallisiren. Die Resultate der Analyse II beziehen sich auf ein so gereinigtes Product. Nach längerem Liegen an der Luft verwitterten die Krystalle unter Wasserverlust.

$Rb_2O.2MoO_3.MoO_4 + 3H_2O$. Ber. $Rb_2O$ 27.03, $MoO_3$ 62.79, O 2.33, $H_2O$ 7.85.
Gef. » 27.72, » 62.25, » 2.10, » 7.40.
» 27.44, » 62.54, » 2.21, » 7.81.

3. $3Rb_2O.5MoO_3.2MoO_4 + 6H_2O$. Es wurde nun versucht, das oben erwähnte Salz $Rb_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ in Wasserstoffsuperoxyd zu lösen, um ein entsprechendes Ozomolybdat zu gewinnen. Wir verwendeten 5-proc. reines $H_2O_2$; die Lösung war hellgelb gefärbt. Beim Eindunsten erschienen zuerst wieder die sternförmig gruppirten Krystallnadeln des unter 2. beschriebenen Ozomolybdates; aus der Mutterlauge jedoch krystallisirten nach längerem Stehen über Schwefelsäure schöne monokline Krystalle, welche ganz anders aussahen, als die erwähnten, und sich als vollkommen einheitlich erwiesen.

$3Rb_2O.5MoO_3.2MoO_4 + 6H_2O$.
Ber. $MoO_3$ 59.08, $Rb_2O$ 32.71, O 1.88, $H_2O$ 6.33.
Gef. » 58.95, » 32.63, » 1.99, 2.05, » 7.25.

Es gelang uns, noch ein weiteres Salz in krystallisirtem Zustande zu bekommen; dasselbe hat die Formel

4. $Rb_2O.3MoO_3.MoO_4 + 4H_2O$. Dieses Salz bildete sich ein Mal zufällig, als eine sehr verdünnte Lösung des Rubidiumtrimolybdates in 5-procentigem Wasserstoffsuperoxyd stehen gelassen wurde. Dass hier ein neues Salz vorlag, erkannten wir an der Krystallform; während Salz II schöne Nädelchen, III ziemlich grosse, wohl ausge-

bildete, monokline Tafeln zeigt, bestand diese Krystallisation aus ganz kleinen, ziemlich undeutlich ausgebildeten Kryställchen von hell-citronengelber Farbe, deren Analyse folgt:

$Rb_2O . 3MoO_3 . MoO_4 + 4H_2O$.

Ber. $Rb_2O$ 21.88, $MoO_3$ 67.77, O 1.88, $H_2O$ 8.47.
Gef. » 22.50, 22.09, » 67.58, » 2.08, » 8.32.

### Cäsiummolybdate.

Ueber Cäsiummolybdat existiren, soviel wir wissen, in der Literatur noch keine Angaben; wir beabsichtigten, wie beim Rubidium, vom Trimolybdat auszugehen und stellten daher eine Schmelze dar, die auf 1 Mol. $Cs_2CO_3$ 3 Mol. $MoO_3$ enthielt. Das Product war in heissem Wasser sehr viel schwieriger löslich, als die Rubidiumschmelze; auch hier hinterblieb nach wiederholtem Auskochen mit Wasser ein undeutlich krystallisirtes Product, welches sich als wasserfreies Cäsiumtetramolybdat erwies:

$Cs_2Mo_4O_{13}$. Ber. $Cs_2O$ 32.87, $MoO_3$ 67.13.
Gef. » 33.25, » 66.72.

Die heissen wässrigen Auszüge wurden vereinigt und eingedunstet; es entstanden Krystalle, die unter dem Mikroskop als nicht einheitlich sich erwiesen. Sie wurden von Neuem in heissem Wasser gelöst, und wir erhielten nun durch Eindunsten über Schwefelsäure kleine, anscheinend quadratische Täfelchen von starker Doppelbrechung, die wieder nur aus Tetramolybdat mit 2 Mol. Krystallwasser bestanden:

$Cs_2Mo_4O_{13} + 2H_2O$. Ber. $Cs_2O$ 31.56, $MoO_3$ 64.43, $H_2O$ 4.03.
Gef. » 32.08, » 64.08, » 4.39.

Bei dem sehr stark elektropositiven Cäsium ist also die bevorzugte Form das Tetramolybdat.

### Cäsiumozomolybdate.

1. $Cs_2O . 4MoO_4 + 6H_2O$. Cäsiumtetramolybdat wurde in 25-procentigem Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen gelöst; die Lösung erfolgt schwieriger und langsamer, als bei dem Rubidium- und Kalium-Salz. Das zuerst sich aus der rothen Lösung abscheidende Product war wieder amorph, doch von sehr constanter Zusammensetzung, da es aus einer Lösung in heissem, reinem Wasser bei schnellem Abkühlen unverändert wieder ausfiel.

$Cs_2O . 4MoO_4 + 6H_2O$. Ber. $Cs_2O$ 27.38, $MoO_3$ 55.92, O 6.21, $H_2O$ 10.49.
Gef. » 27.05, » 56.63, » 5.98, » 10.65.

Ein, wie oben angegeben, aus warmem Wasser wieder erhaltenes Salz zeigte denselben Sauerstoff- und Molybdän-Gehalt.

Die Beständigkeit der Ozomolybdate scheint mit der Stärke der Basis zuzunehmen; denn das beschriebene Salz verlor beim Erwärmen im Platintiegel über der freien Flamme den Sauerstoff bedeutend langsamer, als das Rubidiumsalz; wir erkannten dies an dem langsamen Verschwinden der gelben Farbe.

Auch hier ist also das Verhältniss Molybdän zu activem Sauerstoff 1 : 1.

2. $3Cs_2O.7MoO_3.3MoO_4 + 4H_2O$. Von dem orangerothen Niederschlag wurde abfiltrirt, und die Flüssigkeit im Exsiccator eingedunstet. Mehrmals musste von einem amorphen, hellgelben Niederschlage abfiltrirt werden, der sich in geringer Menge bildete; schliesslich schossen gelbe Krystalle an, die zu unregelmässigen Haufwerken mit einander verwachsen waren, sie zeigten unter dem Polarisationsmikroskop ziemlich starke Doppelbrechung und machten den Eindruck vollständiger Einheitlichkeit.

$3Cs_2O.7MoO_3.3MoO_4 + 4H_2O$.

Ber. $Cs_2O$ 35.16, $MoO_3$ 59.85, O 2.00, $H_2O$ 2.99.
Gef. » 35.28, » 59.50, » 2.06, » 3.44.

Zum Schlusse müssen wir bemerken, dass mit den beschriebenen Salzen die Anzahl der Ozomolybdate von den vier in die Untersuchung gezogenen Basen nicht erschöpft ist. Selbstverständlich haben wir nur einheitliche Producte analysirt, öfter dagegen Krystallgemische erhalten, in denen sich Formen zeigten, welche rein nicht zu bekommen waren. Uebrigens genügen die von uns beschriebenen Salze vollkommen, um das zu beweisen, was wir früher behaupteten: nämlich dass eine Uebermolybdänsäure im Sinne Péchard's sicherlich nicht existirt, und dass der Gehalt an activem Sauerstoff abhängt von den Eigenschaften der betreffenden Molybdate. Man sieht dieses sofort, wenn man die Reihe der von uns analysirten Körper überblickt; die Formeln sind die folgenden:

| | | | Verhältniss Mo : activem O |
|---|---|---|---|
| 1. | $3(NH_4)_2O.7MoO_4 + 12H_2O$ | krystallisirt | 1 : 1 |
| 2. | $3(NH_4)_2O.5MoO_3.2MoO_4 + 6H_2O$ | » | 7 : 2 |
| 3. | $K_2O.2MoO_3.MoO_4 + 3H_2O$ | » | 3 : 1 |
| 4. | $3Rb_2O.10MoO_4 + 14H_2O$ | amorph | 1 : 1 |
| 5. | $Rb_2O.2MoO_3.MoO_4 + 3H_2O$ | krystallisirt | 3 : 1 |
| 6. | $3Rb_2O.5MoO_3.2MoO_4 + 6H_2O$ | » | 7 : 2 |
| 7. | $Rb_2O.3MoO_3.MoO_4 + 4H_2O$ | » | 4 : 1 |
| 8. | $Cs_2O.4MoO_4 + 6H_2O$ | amorph | 1 : 1 |
| 9. | $3Cs_2O.7MoO_3.3MoO_4 + 4H_2O$ | krystallisirt | 10 : 1 |

In keinem einzigen der Salze finden wir das Sauerstoffverhältniss 2 : 1, wie es nach Péchard's Formel sein müsste; es bleibt also nichts übrig, als die Annahme, dass bei den Arbeiten von Péchard

analytische Fehler der gröbsten Art untergelaufen sein müssen. Den Begriff einer einheitlichen Uebermolybdänsäure muss man nach obigen Resultaten wohl fallen lassen.

Wir hatten in unserer früheren Abhandlung die Vermuthung ausgesprochen, dass, was das Verhältniss von Basis zur Säure betrifft, die Ozomolybdate den Molybdaten analog zusammengesetzt sind. Die Untersuchung der Rubidium- und Cäsium-Salze hat dieses im Allgemeinen bestätigt. Vom Rubidium sind bekannt ein Tri- und ein Hepta-Molybdat; denselben Körpern begegnen wir bei den Ozomolybdaten, und zwar ist das von uns dargestellte Rubidiumozotrimolybdat in der Zusammensetzung analog und isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz. Das Rubidiumdiozoheptamolybdat entspricht im Wassergehalt und in der Krystallform dem Ammoniumsalz. Auffallend ist diese Uebereinstimmung zwischen Rubidium und Ammoniak; man beobachtet öfter eine solche Analogie, was daher kommt, dass in Salzen das Molekularvolum des Ammoniums fast genau gleich ist dem Atomvolum des Rubidiums, während letzteres von Kalium und Cäsium in dieser Beziehung stark abweicht und zwischen beiden ungefähr in der Mitte steht. Dieser Gegenstand ist von dem Einen von uns schon früher ausführlich besprochen worden[1]).

Das Cäsiumtetramolybdat kehrt wieder als Cäsiumtetrozotetramolybdat. Ausserdem fanden wir bei Rubidium und Cäsium noch je ein $^{10}/_{3}$-fach saures Ozomolybdat. Analoge Molybdate sind zwar noch nicht analysirt worden, dürften aber wohl auch gefunden werden, wenn man diese Körperklasse genauer untersuchte.

Melikoff und Pissarjewsky veröffentlichten vor Kurzem eine Notiz über »die Salze der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure«[2]), in welcher ein Körper von der Zusammensetzung $K_2O_2 . MoO_4 . H_2O_2$ beschrieben wird. Wir haben versucht, diesen Körper und eine analoge Ammoniumverbindung nach Vorschrift der genannten Autoren zu erhalten, ohne jedoch zum Ziele zu kommen. Wenn man ein Ozomolybdat mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd — alles auf $-2^0$ abgekühlt — versetzt und Alkohol von $-10^0$ hinzugiesst, so erhält man einen schmutzig-rothbraunen Niederschlag, der sehr sauerstoffreich ist; die Körper waren aber so ausserordentlich zersetzlich, dass wir sie nicht zur Wägung bringen konnten. Beim Ammoniumsalz erhielten wir eine schmierige, fadenziehende Masse, die zwar nach einiger Zeit zu einem Harz erstarrte, aber dabei permanent Sauerstoff verlor. Nach Melikoff und Pissarjewsky entwickelt das Kaliumsalz mit Wasser Sauerstoff unter Aufbrausen; bei unseren Versuchen zog die Substanz auf dem Thonteller aus der

[1]) Zeitschr. f. Krystallographie **22**, 497 (1894).

[2]) Diese Berichte **31**, 632.

Luft schon so viel Wasser an, dass nach wenigen Minuten starkes Aufblähen und Sauerstoffentwickelung eintrat. Vielleicht gelingen die Versuche bei ganz trockner Luft und Winterkälte. Keinesfalls erhält man aber etwas Krystallisirtes.

Nicht einverstanden sind wir mit der Annahme, dass Kaliumsuperoxyd und freies Wasserstoffsuperoxyd in Melikoff und Pissarjewsky's Körpern vorhanden sind — das heisst chemisch gebunden vorhanden sind —, denn eine mechanische Beimengung ist in Anbetracht der niedrigen Temperatur und der amorphen Beschaffenheit der Niederschläge garnicht ausgeschlossen. In der Lösung der Salze hätte man dann ja bei der Wolframverbindung vierwerthige und bei dem Molybdänproduct zweiwerthige Kaliumionen anzunehmen, und zu dieser Anschauung wird man sich nicht so leicht entschliessen. Sicher ist nur, dass bei sehr niedrigen Temperaturen die Molybdate mehr Sauerstoff aufnehmen können, als dem Verhältniss 1:1 entspricht.

## 311. Edv. Hjelt: Ueber die relative Verseifungsgeschwindigkeit der Ester der normalen Säuren der Oxalsäurereihe.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Bei seinen interessanten Untersuchungen über die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren macht W. A. Smith[1]) bezüglich der alkylsubstituirten Malonsäuren, auf einen Parallelismus zwischen dem Dissociationsgrad des zweiten Wasserstoffatomes (in den sauren Salzen der Säuren) und den von mir[2]) bestimmten Verseifungsgeschwindigkeitscoëfficienten der Ester dieser Säuren aufmerksam. »Es hat« bemerkt der Verfasser »demnach den Anschein, als ob die Verseifungsgeschwindigkeit abhängig ist von der Stärke des zweiten Wasserstoffatoms (s), während die Constante k des ersten hierbei nicht in Frage kommt«. Der Parallelismus ist im angeführten Falle zwar auffallend, jedoch kein absoluter und könnte vielleicht ganz zufällig sein.

Nach meiner, gelegentlich der genannten Untersuchungen, ausgesprochenen Ansicht wäre die Verseifungsgeschwindigkeit sowohl von der Stärke der Säuren, d. h. von der Dissociationsconstante des ersten Wasserstoffatoms (k), als von sterischen Verhältnissen im Moleküle abhängig, indem substituirende Alkyle, je nach Anzahl und Ausdehnungsgestalt, eine kleinere oder grössere Verzögerung der Verseifung

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 25, S. 230, Fussnote.

[2]) Diese Berichte 29, 1864.

bedingen. Diese sterische Wirkung kann den Einfluss der Affinitätsgrösse der Säure ganz verdecken. Die Richtigkeit dieser Ansicht konnte durch das Studium der relativen Verseifungsgeschwindigkeit der Ester der normalen zweibasischen Säuren geprüft werden. Sterische Einflüsse angeführter Art sind hier ausgeschlossen und andererseits sind die Dissociationsconstanten sowohl des ersten als des zweiten Wasserstoffatomes hier bestimmt worden. Der Ostwald-Noyes'sche Satz, dass »die Dissociationsconstante einer zweibasischen Säure um so grösser und die Dissociationsconstante ihres sauren Salzes um so kleiner ist, je näher die zwei Carboxyle einander sind«, ist bei diesen Säuren von Smith geprüft und annähernd richtig befunden worden.

Die Versuchsanordnung war ganz die nämliche wie bei der Verseifung der Alkylmalonsäureester (1/20 Molekül im Liter), nur wurden die Bestimmungen hier in 96-procentigem Alkohol und bei einer Temperatur von 17° ausgeführt. Untersucht wurden die Aethylester der Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, *n*-Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelaïnsäure und Sebacinsäure. Die Bestimmungen wurden abgebrochen, wenn Trübung der Lösung in Folge Abscheidung des Natriumsalzes eintrat. Zur Berechnung der Geschwindigkeitscoëfficienten habe ich mich mit derselben Formel wie bei den Alkylmalonsäureestern begnügt, weil sie auch hier genügend übereinstimmende Zahlen giebt[1]).

| Zeit in Min. | Malonsäureester | | | | Bernsteinsäureester | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Umgesetzte Menge des Esters in pCt. | | $\frac{x}{A-x}\cdot\frac{1}{\sqrt{t}}$ | | Umgesetzte Menge des Esters in pCt. | | $\frac{x}{A-x}\cdot\frac{1}{\sqrt{t}}$ | |
| | I | II | I | II | I | II | I | II |
| 5 | 33.0 | 34.2 | 0.220 | 0.233 | 15.5 | 15.5 | 0.082 | 0.082 |
| 10 | 43.5 | 43.7 | 0.243 | 0.246 | 20.5 | 21.7 | 0.082 | 0.087 |
| 20 | 53.2 | 52.5 | 0.254 | 0.247 | 29.0 | 29.5 | 0.091 | 0.093 |
| 40 | 59.0 | 59.5 | 0.228 | 0.232 | 38.2 | 38.7 | 0.091 | 0.097 |
| 80 | 65.2 | 65.2 | 0.210 | 0.210 | 49.0 | 49.5 | (0.107) | (0.110) |
| 160 | 71.2 | 72.0 | 0.200 | 0.203 | — | — | — | — |
| 320 | 78.5 | 79.0 | 0.204 | 0.210 | — | — | — | — |
| | Mittelwerth | | 0.224 | | | | 0.088 | |

[1]) Die Verseifung der Ester der mehrbasischen Säuren ist eine Reaction höherer Ordnung, und die angewandte Formel, $\frac{x}{A-x}\cdot\frac{1}{\sqrt{t}}$, ist somit nicht streng theoretisch begründet. (Siehe Knoblauch, Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 96.)

| | Glutarsäureester | | | | Pimelinsäureester | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Umgesetzte Menge des Esters in pCt. | | $\frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$ | | Umgesetzte Menge des Esters in pCt. | | $\frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$ | |
| | I | II | I | II | I | II | I | II |
| 5 | 15 | 14.5 | 0.078 | 0.076 | 13.0 | 13.5 | 0.065 | 0.069 |
| 10 | 16.5 | 17.0 | 0.063 | 0.065 | 15.0 | 15.5 | 0.056 | 0.058 |
| 20 | 22.0 | 22.0 | 0.066 | 0.066 | 19.0 | 20.0 | 0.052 | 0.056 |
| 40 | 35.0 | 34.0 | 0.085 | 0.081 | 25.0 | 26.0 | 0.053 | 0.057 |
| 80 | — | — | | | 34.0 | 35.0 | 0.058 | 0.060 |
| | Mittelwerth | | 0.073 | | | | 0.058 | |

| | Suberinsäureester | | | | Azelaïnsäureester | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Umgesetzte Menge des Esters in pCt. | | $\frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$ | | Umgesetzte Menge des Esters in pCt. | | $\frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$ | |
| | I | II | I | II | I | II | I | II |
| 5 | 9.1 | 9.7 | 0.044 | 0.048 | 7.0 | 7.5 | 0.034 | 0.038 |
| 10 | 11.7 | 12.0 | 0.041 | 0.043 | 9.0 | 10.0 | 0.031 | 0.035 |
| 20 | 12.3 | 14.2 | 0.031 | 0.037 | 13.5 | 13.5 | 0.035 | 0.035 |
| 40 | 18.5 | 18.8 | 0.036 | 0.036 | 19.0 | 19.0 | 0.037 | 0.037 |
| 80 | 26.5 | 26.5 | 0.040 | 0.040 | 29.5 | 29.0 | 0.048 | 0.045 |
| 160 | 37.5 | 36.7 | 0.047 | 0.046 | — | — | — | — |
| | Mittelwerth | | 0.042 | | | | 0.037 | |

| | Sebacinsäureester | | | |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | I | II |
| 5 | 8.5 | 8.5 | 0.042 | 0.042 |
| 10 | 10.0 | 10.5 | 0.035 | 0.037 |
| 20 | 14.0 | 14.0 | 0.036 | 0.036 |
| 40 | 17.5 | 19.0 | 0.034 | 0.037 |
| | Mittelwerth | | 0.037 | |

Wie aus den Resultaten ersichtlich ist, nimmt die Verseifungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, resp. Entfernung der Carboxyle von einander, stetig ab, gerade wie es mit der Stärke der Säuren (k) der Fall ist, während der Dissociationsgrad des zweiten Wasserstoffatomes (s), wie schon erwähnt, wenn auch nicht gleich regelmässig, zunimmt. Ich lasse hier eine Zusammenstellung der ge-

fundenen Mittelwerthe für die Geschwindigkeitscoëfficienten sowie der aus Smith's Abhandlung entnommenen Werthe für die Dissociationsconstanten der Säuren und ihrer sauren Salze folgen:

| | Verseifungsgeschwindigkeitscoëfficient | k | s $10^6$ |
|---|---|---|---|
| Malonsäure . . . . . | 0.224 | 0.1580 | 1.0 |
| Bernsteinsäure . . . . . | 0.088 | 0.00665 | 2.3 |
| Glutarsäure . . . . . | 0.073 | 0.00473 | 2.7 |
| Pimelinsäure . . . . . | 0.058 | 0.00323 | 2.6 |
| Suberinsäure . . . . . | 0.042 | 0.00299 | 2.5 |
| Azelaïnsäure . . . . . | 0.037 | 0.00253 | 2.7 |
| Sebacinsäure . . . . . | 0.037 | 0.00238 | 2.6 |

Offenbar wird also die abnehmende Verseifungsgeschwindigkeit in der Reihe hier, wo keine Verzögerung durch sterische Einflüsse sich geltend machen kann, ausschliesslich oder fast ausschliesslich durch die abnehmende Stärke der Säuren bedingt.

Bei der Darstellung des Materials und der Ausführung der Versuche ist Hr. Stud. Bengelsdorff mir behülflich gewesen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

## 312. F. W. Küster: Ueber Racemkörper.

(Eingegangen am 11. Juli.)

In seinem Buche »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«[1]) kommt H. Landolt zu dem Schluss, dass Racemkörper nur im krystallisirten Zustande bestehen. Das Vorkommen flüssiger Racemverbindungen sei unwahrscheinlich und bis jetzt nicht nachgewiesen. Es scheint mir jedoch, dass die im Landolt'schen Buche enthaltenen Daten allein schon genügen, die Existenz nicht krystallisirter Racemverbindungen nachzuweisen.

Die an Lösungen von Racemkörpern beobachteten Gefrierpunkte, Volumgewichte, elektrischen Leitvermögen u. s. w. haben gezeigt, dass diese Substanzen in Lösung praktisch vollständig in die activen Componenten zerfallen zu sein pflegen[2]). Von dieser Regel giebt es jedoch augenscheinlich auch Ausnahmen. Hierher müssen wir zunächst diejenigen Racemkörper rechnen, welche eine grössere Löslichkeit haben, als es den Löslichkeiten beider activen Componenten entspricht. So lösen nach Schütz und Marckwald[3]) 100 Theile

[1]) Zweite Aufl., Braunschweig 1898.
[2]) Siehe Landolt, loc. cit. S. 68.
[3]) loc. cit. S. 72 (diese Berichte **29**, 58).

Wasser nur 0.684 Theile von *l*-valeriansaurem Silber[1]), aber 1.182 Theile des *r*-valeriansauren Silbers. Letztere Lösung müsste demnach, wenn das Racemat in der Lösung vollkommen in die activen Componenten zerfallen wäre, für letztere übersättigt sein, die activen Salze müssten also auskrystallisiren, was jedoch nicht der Fall ist. Da deshalb die Lösung des Racemates für die activen Verbindungen höchstens nur gesättigt sein kann, so lässt sich in sehr einfacher Weise berechnen, wie viel der gelösten Substanz mindestens als ungespaltenes Racemat in Lösung sein muss.

Die gesättigte Lösung des *l*-Salzes, welche in 100 Theilen Wasser etwa 0.7 Theile valeriansaures Silber enthält, ist etwa 0.03-fach normal, mithin ist das Salz in dieser Lösung zu 90 pCt. in seine Ionen gespalten[2]). Die Lösung ist also in Bezug auf das ungespaltene Salz 0.003-fach normal, in Bezug auf den ionisirten Antheil 0.03 . 0.9 = 0.027 n. Ihr »Löslichkeitsproduct«[3]) ist demnach, da ja auch die Concentration in Bezug auf die Silberkationen und in Bezug auf die Säureanionen 0.027-fach normal ist, gleich 0.027 . 0.027 = 0.00073.

In der Lösung des Racemkörpers kann deshalb die Concentration in Bezug auf das ungespaltene *d*-valeriansaure Silber im Maximum auch nur 0.003-fach normal sein, und das Product (Concentration der *d*-Valeriansäure-Anionen) × (Concentration der Silberkationen) kann den Werth 0.00073 nicht überschreiten. Die Concentrationen der Silberkationen ist nun doppelt so gross, als die der *d*-Anionen, da ja noch ebenso viel *l*-Anionen vorhanden sind. Nennen wir die maximale Concentration der *d*-Anionen x, so ist also

$$x \cdot 2x = 0.00073 \quad \text{oder} \quad x = 0.019.$$

Die für den Racemkörper gesättigte Lösung kann demnach für ionisirtes *d*-valeriansaures Silber im Maximum nur 0.019-fach normal sein, für das nicht ionisirte *d*-Salz 0.003 n, in Summa also nur 0.003 + 0.019 = 0.022 n. Dies entspricht einem Gehalt der Lösung an *d*-Salz von 0.022 . 21 = 0.462 g in 100 ccm oder von 0.924 g *d* + *l*-Salz in 100 ccm. Wenn sich nun aber thatsächlich 1.182 g des Racemates lösen, so muss eben trotz der Auflösung in wenigstens 1.182—0.924 = 0.258 g oder in wenigstens 22 pCt. des Salzes die »Racembindung« erhalten geblieben sein. Es ist somit erwiesen, dass Racemkörper auch in nicht krystallisirter, zunächst in gelöster, Form vorkommen, bei der weitgehenden Analogie aber zwischen dem Lösungsvorgang und der Verdampfung wird man nicht zweifeln dürfen, dass die Racemkörper auch in Dampfform und noch

---

[1]) In der Anwendung der Zeichen *l*, *d*, *r* und *ld* folge ich Landolt, loc. cit. S. 2.

[2]) Nernst, Theoretische Chemie S. 301.

[3]) Ostwald, Analyt. Chemie S. 70 (2. Aufl.).

mehr als Flüssigkeiten existenzfähig sind. Sehr werthvolle Resultate würde man erhalten, wenn man die Löslichkeit (oder Verdampfbarkeit) z. B. der *d*-Verbindungen bei Gegenwart der *r*-Körper wechselnder Concentration untersuchte; denn hierdurch würde man nicht nur Grenzen für den Werth des Zerfalles, sondern diesen selbst erhalten.

Was hier für das valeriansaure Silber ausgeführt ist, gilt auch für die anderen von Landolt aufgezählten Substanzen, ganz besonders aber für das camphoronsaure Baryum[1]), das als *d*- und als *l*-Salz sehr schwer löslich ist, als *r*-Salz aber sehr leicht. Hieraus folgt schon ohne jede Rechnung, dass das *r*-Salz in der Lösung nicht weiter gehend in die activen Componenten gespalten sein kann, denn sonst müssten diese wegen ihres sehr kleinen Löslichkeitsproductes sofort ausfallen.

Es ist ja schon oft und von den verschiedensten Seiten darauf hingewiesen worden, welche Wichtigkeit ein Vergleich der Löslichkeiten der activen Körper und der Racemkörper für die Entscheidung der Frage hat, ob ein Racemkörper eine *r*-Verbindung, oder aber eine *dl*-Mischung ist. Man kann jedoch, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, oft viel mehr aus diesen Löslichkeitsverhältnissen schliessen, als es in der Regel geschehen ist[2]). Bei mässiger Löslichkeit der activen Componenten muss sich eben aus der *dl*-Mischung von jedem der Componenten so viel lösen, als ob er allein vorhanden wäre, die Racemmischung zeigt also den Componenten gegenüber eine verdoppelte Löslichkeit, die ferner dadurch nicht beeinflusst wird, dass man von einer der Componenten einen Ueberschuss zugiebt[3]). Die Löslichkeit der *dl*-Mischung wird aber kleiner, oft beträchtlich kleiner, als die Summe der Löslichkeiten der beiden activen Verbindungen, wenn letztere in der Lösung identische Spaltungsproducte, z. B. ein gleiches Ion, liefern. Jedoch bleibt auch dieser Fall der Berechnung noch vollkommen zugänglich, wie das oben durchgeführte Beispiel zeigt.

Ist der Racemkörper die wirkliche *r*-Verbindung, so lässt sich über seine Löslichkeit nichts vorhersagen, sie kann grösser, zufällig gleich, oder auch kleiner sein, als die der activen Componenten. Wohl aber können, namentlich aus dem Einflusse, den die Gegenwart einer der activen Componenten auf die Löslichkeit des Racemkörpers ausübt (oder auch umgekehrt), oft sehr weitgehende Schlüsse gezogen werden auf den Zustand des Racemkörpers in Lösung, ob und wie weit er in die Componenten zerfallen ist. Diese Beziehungen sind ja sehr einfach und längst bekannt, dem entsprechend sollen auch diese

---

[1]) Aschan, diese Berichte **28**, 18.
[2]) Vergl. z. B. diese Berichte **27**, 3225.
[3]) Vergl. van't Hoff, diese Berichte **31**, 533.

Erörterungen hier durchaus nicht etwa etwas Neues bieten, sie möchten nur diejenigen Fachgenossen, welche der allgemeinen Chemie ferner stehen, und welchen im Laufe ihrer Arbeiten Racemkörper unter die Hände kommen, anregen, etwas mehr auf diese Beziehungen zu achten und ihre Beobachtungen in dieser Richtung vollständiger bekannt zu geben, als es bisher geschehen ist.

Auch der Schmelzpunkt ist ja von grösster Wichtigkeit für die Beantwortung der Frage nach der Natur eines Racemkörpers. Hier ist in erster Linie zu untersuchen, wie der Schmelzpunkt der Substanz durch Zusatz eines der Componenten beeinflusst wird. Hierdurch lässt sich nicht nur entscheiden, ob eine *r*-Verbindung oder eine *dl*-Mischung vorliegt, es lässt sich auch, wenn die Schmelzpunkte verschieden zusammengesetzter Gemische der beiden activen Componenten bestimmt werden, angeben, bis zu welchem Grade die etwa entstehende Racemverbindung auch in der Schmelze, also im flüssigen Zustande, erhalten bleibt.

Aber man kann auch aus den Löslichkeitsverhältnissen flüssiger Racemkörper erschliessen, ob die Substanz eine *r*-Verbindung, oder eine *dl*-Mischung, oder schliesslich eine gegenseitige Lösung beider ist.

Die Löslichkeit von *d*-Coniin, also auch von *l*-Coniin, in Wasser von 19.5° wird zu 1.80 Theilen in 100 Theilen Wasser angegeben[1]). Hieraus lässt sich berechnen, wie gross die Löslichkeit des Racemkörpers sein müsste, wenn derselbe nichts als eine *dl*-Mischung wäre. Da das *r*-Coniin dieselben physikalischen Eigenschaften hat, wie das *d*-Coniin, so bleibt in Bezug auf die hier in Betracht kommenden Eigenschaften das Medium ungeändert, wenn man zu dem *d*-Coniin steigende Mengen *l*-Coniin zugiebt. Es lässt sich also hier ohne weiteres der Satz von der Löslichkeitsverminderung[2]) anwenden, da sich andererseits auch die Base nur wenig in Wasser löst. Mithin ist, wenn x die gesuchte Löslichkeit des *d*-Coniins aus dem *r*-Coniin gegen Wasser bedeutet[3]),

$$\frac{L_0 - x}{x} \cdot \frac{g_r}{M_r} \cdot \frac{M_s}{g_s} \cdot \frac{V}{V_0} = 1.15,$$

oder, da $L_0 = 1.80$; $g_r = g_s$; $M_r = M_s$ und $V = 2V_0$ ist,

$$\frac{1.80 - x}{x} \cdot \frac{2}{1} = 1.15 \text{ oder } x = 1.14.$$

Da nun andererseits auch die Löslichkeit des *l*-Coniins 1.14 wäre, so müsste die sich aus beiden addirende Gesammtlöslichkeit des

---

[1]) Landolt, loc. cit. S. 72. (Ladenburg, diese Berichte **28**, 165.)

[2]) Diese Berichte **27**, 326.

[3]) Ueber die Bedeutung der anderen Buchstaben siehe diese Berichte **27**, 327.

*r*-Coniins = 2.28 sein[1]). Gefunden wurde aber der wesentlich kleinere Werth 1.93, mithin kann das *r*-Coniin nicht eine blosse *dl*-Mischung sein, es muss wenigstens zum Theil die *r*-Verbindung enthalten. Wie gross dieser, vermuthlich nicht kleine Antheil ist, lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht ersehen, da die Löslichkeit der reinen *r*-Verbindung nicht bekannt ist, wohl aber könnte man hierüber Aufschluss erhalten, wenn man die Löslichkeitsverhältnisse wechselnd zusammengesetzter Gemische von *d*- und *l*-Coniin und die molekularen Concentrationen der so erhaltenen Lösungen studirte. Einstweilen lässt sich nur ein Minimum für den Gehalt des Coniins an *r*-Coniin angeben; denn macht man als Grenzwerth die Annahme, dass sich letzteres unverändert garnicht in Wasser löst, so muss das Zurückbleiben der wirklich beobachteten Löslichkeit 1.93 des Racemkörpers gegen die berechnete Löslichkeit der *dl*-Mischung 2.28 dadurch bedingt sein, dass vorhandene Moleküle der *r*-Verbindung die Löslichkeit der *dl*-Mischung in bekannter Weise herabdrücken. In der Formel für die Löslichkeitsverminderung ist dann zu setzen $L_0 = 2.28$; $L = 1.93$; $g_L = 1$; $g_s = x$; $M_s = 2M_L$; $V = V_0(1 + x)$, woraus sich berechnet

$$x = 0.46,$$

d. h. auf je 1 g der *dl*-Mischung sind mindestens immer 0.46 g *r*-Verbindung vorhanden. Das flüssige Coniin bestände demnach bei Zimmertemperatur aus mindestens 30 pCt. *r*-Coniin und höchstens 70 pCt. *dl*-Coniin. Nimmt man übrigens (mit I. Traube) an, dass auch schon die activen Coniine zu Doppelmolekeln associirt sind, sodass $M_L = M_s$ wird, so brauchte das Coniin nur etwa 16 pCt. *r*-Coniin zu enthalten, um die thatsächlich beobachtete Löslichkeitsverminderung herbeizuführen.

Noch eine andere, in der Literatur verzeichnete und bisher unbeachtet gebliebene Beobachtung scheint mir darauf hinzudeuten, dass das inactive Coniin nicht nur eine *dl*-Mischung ist. Vermischt man nämlich *d*- mit *l*-Coniin, so tritt eine nicht ganz unbeträchtliche Temperaturänderung ein[2]). Diese Temperaturänderung an sich spricht nun zwar nach meiner Ansicht weder für noch gegen die Bildung der *r*-Verbindung, indem hier weder Volumänderungen beim Mischen, noch Beziehungen der Volumgewichte der Componenten nach dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens eine Rolle spielen können, wohl aber deutet der zeitliche Verlauf dieser Temperatur-

[1]) Setzt man in obige Gleichung für die Löslichkeitsverminderung an Stelle der empirischen Constanten 1.15 den »theoretischen« Werth 1.00, so erhöht sich das Resultat der Rechnung auf 2.4, wird also noch beweiskräftiger, da die Unsicherheit der Zahlen so wie so nur klein ist.

[2]) Diese Berichte 28, 164.

änderung darauf hin, dass eine Zeit in Anspruch nehmende Reaction im Inneren des Gemisches vor sich geht; denn die Wärmetönung braucht zu ihrer vollen Ausbildung nicht weniger als eine volle halbe Stunde, während sich gewöhnliche Mischungswärmen momentan ausbilden. Der mit messbarer Geschwindigkeit bis zu einem Gleichgewicht verlaufende Vorgang wäre also[1])

$$dd\text{-Coniin} + ll\text{-Coniin} \rightleftarrows 2\,r\text{-Coniin}.$$

Es wäre ja übrigens leicht, nach einer der vorhandenen Methoden direct das Molekulargewicht des Coniins als unvermischte Flüssigkeit zu bestimmen; merkwürdiger Weise scheint das noch nicht versucht worden zu sein.

Wenn nun auch bislang Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Racemverbindungen im flüssigen oder gelösten Zustande noch nicht bekannt waren, so dürfte jetzt der Beweis für die Existenz dieser Substanzen durch die obigen Rechnungen erbracht sein. Die Resultate fordern aber auch noch weiter dazu auf, einige Schlüsse auf die Natur der Racemverbindungen zu machen, für welche eine ausreichende Theorie zur Zeit noch nicht besteht[2]).

Wir dürfen annehmen, dass die krystallisirten Racemate dem Wesen des Krystalles entsprechend, in so weit chemisch homogen sind, als sie entweder aus identischen *r*-Molekeln aufgebaut sind, oder aber, dass die Krystalle durch Ineinanderstellung zweier enantiomorpher Punktsysteme (nach Sohncke) zu Stande gekommen sind, deren eines durch *d*-, das andere durch *l*-Molekeln gebildet wird. Von den gelösten Racemkörpern wissen wir jedoch, dass sie mehr oder weniger oft sehr weitgehend und praktisch vollständig, in die Componenten zerfallen, also chemisch nicht homogen sind. Deshalb müssen auch die reinen flüssigen Racemkörper Gemische der *r*-Verbindungen und ihrer Componenten sein, da sich die einzelnen Molekelgattungen nach gewissen Verhältnissen zwischen dem flüssigen Racemkörper und der Lösung desselben vertheilen. Wir finden demnach bei den Racematen ganz dieselben Beziehungen wieder, die man bei Doppelsalzen, Krystallwasser, Krystallbenzol u. s. w. enthaltenden und den »associirenden« Substanzen überhaupt ganz allgemein antrifft, deren quantitatives Bestehen, deren chemische Homogenität an den krystallisirten Zustand gebunden ist, und die man deshalb als »Krystallstructurverbindungen« bezeichnet. Man wird deshalb nicht fehlgreifen, wenn man das Zustandekommen der Racemkörper denselben Kräften zuschreibt, welche auch bei der Bildung der anderen Krystallstructurverbindungen eine Rolle spielen. Nicht der »Bindung chemischer Valenzen« dürften derartige Gebilde ihr Dasein verdanken, sondern dem Umstande, dass

[1]) cf. I. Traube, l. c.

[2]) W. Marckwald, diese Berichte **31**, 790.

sich im Kampfe um's Dasein von den möglichen und deshalb in der Lösung vorhandenen Molekularcomplexen die in sich am besten abgeschlossenen und deshalb beständigsten am ehesten bis zu der zur Abscheidung erforderlichen Concentration anreichern und dann durch Abscheidung erhalten bleiben. Molekularcomplexe werden nun im Allgemeinen als um so beständiger angesehen, je symmetrischer sie sind, deshalb werden Molekeln, die vollständige Spiegelbilder sind, am leichtesten zu solchen Complexen zusammentreten, während die Neigung zur Bildung letzterer geringer und mehr eine »zufällige« werden wird, je mehr die Molekeln aufhören, vollständige Spiegelbilder zu sein[1]).

Nach dieser Vorstellung würde das Auffinden von Beispielen »partieller« Racemie nichts besonders Merkwürdiges sein. Diese Vorstellung weist vielmehr auf einen Weg hin, der ganz sicher zur Gewinnung partiell racemischer Verbindungen führen muss, deren Eigenschaften man sogar mit grosser Annäherung vorhersagen kann.

Nehmen wir an, eine *d*-Verbindung D trete mit ihrem vollkommenen Spiegelbild L zu der entsprechenden *r*-Verbindung R zusammen. Setzen wir nun an Stelle der Substanz L ein mit ihr isomorphes Substitutionsproduct *L'*, so ist die Wahrscheinlichkeit in Hinblick auf das sonstige Vertretungsvermögen isomorpher Körper sehr gross, dass sich die Racemverbindung (*DL'*) bildet, und das wäre ja ein Fall von »partieller« Racemie. Als Beispiel könnte man etwa Chlorbenzoyl-*d*-Weinsäure und Brombenzoyl-*l*-Weinsäure wählen; denn dass Chlorbenzoyl-*d*-Weinsäure und Chlorbenzoyl-*l*-Weinsäure die Racemverbindung bilden, ist sehr wahrscheinlich, und dass Chlorbenzoyl-*l*-Weinsäure und Brombenzoyl-*l*-Weinsäure mit einander isomorph sind, sich also beim Aufbaue eines Krystalles vertreten können, ist fast selbstverständlich. Schon in Marburg, vor mehr als 2 Jahren, hatte ich in Aussicht genommen, auf dem angedeuteten Wege nach partiell racemischen Verbindungen zu suchen, einerseits jedoch liess mir bis jetzt der Unterricht im Laboratorium keine Zeit, die erforderlichen Präparate selbst darzustellen, andererseits fehlten und fehlen mir auch jetzt noch die erforderlichen Mitarbeiter.

Breslau, im Juli 1898.

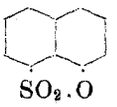
[1]) Ganz analogen Verhältnissen begegnet man ja auch bei den isomorphen Körpern.

## 313. W. Marckwald und H. H. Frahne: Ueber Oxysulfonsäuren und Sultone.

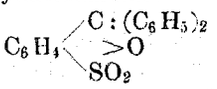
[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

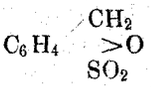
G. Schulz[1]) hat nachgewiesen, dass das beim Umkochen der 1.8-Diazonaphtalinsulfosäure entstehende Product ein inneres Anhydrid der 1.8-Naphtolsulfosäure von der Form



darstellt, und H. Erdmann[2]) hat für diese Verbindung wegen ihrer lactonartigen Constitution den Namen »Naphtsulton« in Vorschlag gebracht. Substitutionsproducte des Naphtsultons sind in neuerer Zeit vielfach, besonders durch die Patentliteratur, bekannt geworden. Dagegen ist die analoge Bildung von Sultonen in einfacheren Verbindungsreihen bisher nicht beobachtet worden. Auf einem Umwege, nämlich durch die Einwirkung von *o*-Benzoësulfosäurechlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, haben J. Remsen und A. P. Saunders[3]), sowie P. Fritsch[4]) kürzlich eine Verbindung erhalten, der ihre Entdecker vermuthungsweise die Constitution eines Sultons der Triphenylmethanreihe:

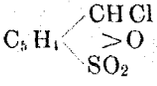


zuschreiben. Endlich haben R. List und M. Stein[5]) in einer soeben erschienenen Abhandlung mitgetheilt, dass sie durch Reduction des stabilen Benzoësulfonsäurechlorides die Verbindung



erhalten haben, welche sie als »Sulfobenzid« ansprechen.

Diese Verbindung haben die genannten Autoren auch durch Reduction ihres bei der Einwirkung[6]) von Phosphorpentachlorid auf *o*-Benzaldehydsulfosäure entstehenden Chlorsubstitutionsproductes

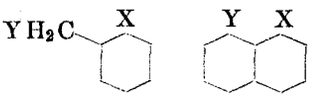


erhalten. Auf diesem Wege ist der Körper auch von uns kürzlich gewonnen worden, doch haben wir der von den HHrn. List und

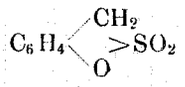
[1]) Diese Berichte **20**, 3162. [2]) Ann. d. Chem. **247**, 343.
[3]) Amer. Chem. Journ. **17**, 347.
[4]) Diese Berichte **29**, 2298; Ann. d. Chem. **294**, 376.
[5]) Diese Berichte **31**, 1665. [6]) D. R.-P. 94948.

Stein gegebenen Beschreibung nichts hinzuzufügen und werden von einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung abstehen. Nur möchten wir uns im Interesse der einheitlichen Nomenclatur den Vorschlag erlauben, die Verbindung, welche das innere Anhydrid einer Oxytoluolsulfosäure ist, als »Tolylsulton« zu bezeichnen, um so mehr, als der von den Entdeckern vorgeschlagene Name bereits seit langer Zeit für das Diphenylsulfon, $C_6H_5 . SO_2 . C_6H_5$, gebräuchlich ist.

Eine diesem Körper isomere Verbindung, die wir Benzylsulton nennen, da sie das innere Anhydrid einer Oxybenzylsulfosäure ist, und im Folgenden beschreiben wollen, haben wir schon vor längerer Zeit eingehend untersucht. Die weitgehende Analogie zwischen den chemischen Eigenschaften der orthosubstituirten Benzylderivate und den entsprechenden Peridervaten des Naphtalins, welche durch die Constitution dieser Verbindungen




hinreichend erklärt erscheint, und welche im Einzelnen darzulegen an dieser Stelle zu weit führen würde[1]), liess uns vermuthen, dass die *o*-Diazobenzylsulfosäure beim Umkochen, ähnlich der Peridiazonaphtalinsulfosäure, das Sulton:




liefern würde. Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt.

Wir gingen vom *o*-Nitrobenzylchlorid aus, welches wir durch Kochen mit einer heiss gesättigten, wässrigen Lösung der äquimolekularen Menge von Natriumsulfit in das Natriumsalz der

*o*-Nitrobenzylsulfosäure, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . SO_3H$,

überführten. Nach völliger Lösung des Nitrobenzylchlorides, welche im Verlauf von mehreren Stunden erfolgte, und nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich der grösste Theil des Natriumsalzes der Sulfosäure in Krystallen ab. Der Rest liess sich aussalzen oder wurde vollständiger durch Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit siedendem Alkohol gewonnen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz in silberglänzenden Schuppen ab. Es ist in Wasser leicht, in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem

[1]) Vergl. H. H. Frahne, Ein Beitrag zur Kenntniss der Sultone, Inaug.-Diss., Berlin 1898.

schwer löslich und enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° fortgeht.

$NO_2 . C_7H_6 . SO_3Na + H_2O$. Ber. $H_2O$ 7.0. Gef. $H_2O$ 6.8.

$NO_2 . C_7H_6 . SO_3Na$. Ber. Na 9.6, S 13.4.
Gef. » 9.3, » 13.4.

Das Baryumsalz wird aus dem Natriumsalz mit Chlorbaryum durch doppelte Umsetzung in concentrirten Lösungen erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem leicht, und krystallisirt mit drei Molekülen Wasser, von denen zwei bei 100°, das dritte erst bei 160° weggeht. Der Gewichtsverlust der lufttrocknen Substanz betrug bei 100° 5.9 pCt., bei 160° 8.8 pCt., während die Theorie 5.8 bezw. 8.7 pCt. erfordert. Das wasserfreie Salz gab bei der Baryumbestimmung:

$(NO_2 . C_7H_6 . SO_3)_2Ba$. Ber. Ba 24.1. Gef. Ba 23.9.

Aus diesem Salze wurde durch Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Nitrobenzylsulfosäure erhalten, welche nach dem völligen Eindampfen ihrer wässrigen Lösung in farblosen Krystallen erhalten wurde, die sehr hygroskopisch sind. Da die freie Säure deswegen zur Analyse wenig geeignet ist, wurde daraus das Silbersalz dargestellt und durchanalysirt. Man erhält dieses Salz, wenn man die Lösung der freien Säure mit Silbercarbonat im Ueberschuss versetzt und nach der Filtration eindampft, beim Erkalten der concentrirten Lösung in farblosen Nadeln. Diese enthalten ein Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht.

$NO_2 . C_7H_6 . SO_3 . Ag + H_2O$. Ber. $H_2O$ 5.3. Gef. $H_2O$ 5.4.

$NO_2 . C_7H_6 . SO_3 . Ag$. Ber. C 26.0, H 1.9, N 4.4, Ag 33.2.
Gef. » 26.2, » 2.1, » 4.3, » 33.0.

### *o*-Amidobenzylsulfosäure[1]), $NH_2 . C_6H_4 . CH_2 . SO_3H$.

Bei dem Versuche, die *o*-Nitrobenzylsulfosäure mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, wurde anstatt der erwarteten Amidobenzylsulfosäure ein Gemenge von etwa 30 pCt. dieser Verbindung und etwa 70 pCt. einer Chloramidobenzylsulfosäure erhalten, welches sich nicht entmischen liess, da sich die Zusammensetzung beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht änderte.

Dagegen wurde die gesuchte Verbindung leicht und glatt erhalten, als die Reduction mit Eisen und Essigsäure vorgenommen wurde. Zu dem Zwecke wurde das Natriumsalz der Nitrosulfosäure in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Essigsäure wenig mehr

[1]) Diese Verbindung, wie auch die *o*-Nitrobenzylsulfosäure sind bereits in der Patentliteratur erwähnt, aber nicht näher beschrieben. Vergl. D. R.-P. 48722 und 95000.

als die berechnete Menge Eisen portionsweise eingetragen. Nach beendigter Reaction, die schliesslich durch Erhitzen im Wasserbade unterstützt wurde, wurde vom Eisenoxydschlamm abgesogen und im Filtrat die freie Amidobenzylsulfosäure durch Salzsäure in fast reinem Zustande gefällt. Die Säure ist selbst in heissem Wasser nur wenig, in kaltem kaum löslich. In heisser verdünnter Salzsäure löst sie sich etwas reichlicher und lässt sich daraus umkrystallisiren. Man erhält sie so in rein weissen Krystallen.

$NH_2 . C_7H_6 . SO_3H$. Ber. C 44.9, H 4.8, S 17.1, N 7.5.
Gef. » 44.8, » 5.1, » 17.3, » 7.6.

Das Natriumsalz der Säure bildet weisse, glänzende Schuppen, die in Wasser leicht, in Kochsalzlösung schwer löslich sind. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht.

$NH_2 . C_7H_6 . SO_3Na + H_2O$. Ber. $H_2O$ 7.9. Gef. $H_2O$ 7.9.
$NH_2 . C_7H_6 . SO_3Na$. Ber. Na 11.0. Gef. Na 11.2.

Es ist uns bisher nicht gelungen, aus der *o*-Amidobenzylsulfosäure durch wasserentziehende Mittel ein inneres Anhydrid (Benzylsultam) zu gewinnen. Dagegen scheint bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure im Wasserbade eine Benzylsultamsulfosäure zu entstehen; indessen sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

### Benzylsulton, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\SO_2\end{matrix}>O$.

Aequimolekulare Mengen des Natriumsalzes der *o*-Amidobenzylsulfosäure und Natriumnitrit wurden in Wasser gelöst und zu der gut gekühlten Lösung verdünnte Schwefelsäure langsam bis zu reichlichem Ueberschuss eingetragen. Da die hierbei gebildete Diazobenzylsulfosäure sich aus der Lösung nicht ausschied, wurde auf ihre Reindarstellung verzichtet und die Flüssigkeit direct auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Erlahmung der anfangs stürmischen Stickstoffentwickelung wurde die Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich ein schweres, dunkles Oel abschied, mit freier Flamme bis zum lebhaften Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Dabei erstarrte das Oel zu einem harten Krystallkuchen, während sich aus der Lösung noch reichlich lange, spiessige Krystalle abschieden. Die so entstehende Verbindung stellt schon nahezu reines Benzylsulton dar. Zur Analyse wurde sie einmal aus heissem Wasser oder Benzol umkrystallisirt. Sie schmilzt dann bei 86° und ist in kaltem Wasser kaum, in heissem mässig, in Alkohol, Chloroform und Benzol in der Kälte wenig, in der Hitze sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn auch in der Hitze kaum, in Aether schon in der Kälte leicht löslich. Das Benzylsulton ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig; für sich erhitzt sublimirt es

nur zum kleinen Theil unzersetzt, im Gegensatz zum Naphtsulton, welches ohne Zersetzung flüchtig ist.

$C_7H_6SO_3$. Ber. C 49.4, H 3.5, S 18.8.
Gef. » 49.3, » 3.8, » 19.2.

Die Molekulargewichtsbestimmung im Beckmann'schen Siedeapparat in Acetonlösung ausgeführt ergab:

Molekulargewichtsbestimmung. $C_7H_6SO_3$. Ber. 170. Gef. 158.

Die Verbindung wird von Alkalien in der Kälte kaum angegriffen, in der Hitze leicht unter Bildung des Salzes der Oxybenzylsulfosäure gelöst. Weder wässriges, noch alkoholisches Ammoniak wirken bei Siedehitze auf Benzylsulton ein, wohl aber sprengt wässriges Ammoniak bei 150° den Sultonring, wobei das Ammoniumsalz der Oxybenzylsulfosäure entsteht.

*o*-Oxybenzylsulfosäure, $HO.C_6H_4.CH_2.SO_3H$.

Das Baryumsalz dieser Säure wurde gewonnen, indem Benzylsulton mit überschüssiger Barythydratlösung bis zur völligen Auflösung gekocht, in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, vom gefällten Carbonat abfiltrirt und eingedampft wurde. Das Salz krystallisirt aus der eingeengten Lösung beim Erkalten in weissen Krystallen mit vier Molekülen Wasser, welche sich nicht völlig durch Trocknen austreiben lassen, ohne dass Zersetzung eintritt.

$(C_7H_7O.SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Ber. Ba 23.5. Gef. Ba 23.7.

Aus dem Baryumsalz wurde durch Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Säure gewonnen. Nach dem Abdampfen der filtrirten Lösung hinterbleibt sie als Syrup.

Das Ammoniumsalz wurde sowohl auf dem schon erwähnten Wege, als auch durch Eindampfen der Säure mit Ammoniak als weisse, in Wasser sehr, in Alkohol wenig lösliche Krystallmasse erhalten.

$C_7H_7O.SO_3.NH_4$. Ber. C 41.1, H 5.4, N 6.8.
Gef. » 41.1, » 5.5, » 6.7.

Das Bleisalz wurde durch Kochen der Lösung der Säure mit Bleicarbonat gewonnen. Aus der sehr eingeengten Lösung krystallisirte das Salz mit sieben Molekülen Wasser und liess sich so wenig wie das Baryumsalz völlig entwässern.

$(C_7H_7O.SO_3)_2Pb + 7H_2O$. Ber. Pb 29.5. Gef. Pb 29.3.

Die *o*-Oxybenzylsulfosäure besitzt wenig Neigung, sich in das Sulton zurückzuverwandeln. Beim Erhitzen für sich tritt diese Anhydrisirung nicht ein, vielmehr findet schliesslich eine weitgehende Zersetzung statt. Dagegen erhält man das Sulton, wenn man in die syrupöse Säure Phosphorpentachlorid einträgt und die anfangs heftige Reaction durch Erwärmen zu Ende führt. Auf Zusatz von Wasser

zum Reactionsproduct scheidet sich das Sulton als bald erstarrendes Oel ab.

Bei der Kalischmelze liefert die *o*-Oxybenzylsulfosäure Salicylsäure und deren Spaltungsproduct, Phenol. Die Bildung von *o*-Kresol wurde nicht beobachtet.

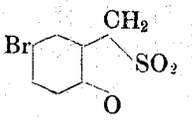
### Brombenzylsulton.

Das Benzylsulton gestattet den Eintritt von Substituenten in den Benzolring nicht so leicht wie Phenole oder deren Ester. In der Kälte wirkt Brom auf das Sulton in Chloroformlösung nur langsam ein; in der Hitze findet zwar eine schnelle Umsetzung statt, aber selbst beim Kochen mit einem grossen Bromüberschuss wird doch nur ein Wasserstoffatom des Benzolringes substituirt.

Das Monobrombenzylsulton scheidet sich aus der Chloroformlösung in derben Krystallen aus, welche in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind und daraus in langen weissen, bei 147° schmelzenden Nadeln anschiessen.

$C_7H_5BrSO_3$. Ber. Br 32.1, S 12.9.
Gef. » 32.3, » 13.1.

Die Verbindung ist in Wasser auch in der Siedehitze kaum löslich, löst sich aber in Alkalien, offenbar unter Bildung der Bromoxybenzylsulfosäure, welche nicht näher untersucht wurde. Bei der Kalischmelze des Bromsultons bildet sich Resorcin. Da aber bekanntlich alle drei Monobromphenole in der Kalischmelze Resorcin liefern, so ist aus dieser Reaction auf die Stellung des Bromatoms im Benzolring kein Schluss zu ziehen. Es folgt daraus nur, dass das Brom im Kern und nicht etwa in der Seitenkette haftet. Es ist zu vermuthen, dass die Constitution des Bromsultons der Formel




entspricht.

### Nitrobenzylsulton.

Benzylsulton lässt sich nur durch rauchende Salpetersäure nitriren. Ganz glatt und einheitlich verläuft die Reaction, wenn das Sulton in dem fünffachen Volumen concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung Salpetersäure in geringem Ueberschuss, gleichfalls in Schwefelsäure gelöst, langsam zugefügt wird. Die Lösung wird in Eiswasser gegossen, wobei sich der Nitrokörper krystallinisch und fast rein abscheidet. Da sich der Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren nur um einige Grade erhöht, so erfolgt die Substitution offenbar nur an einer Stelle, wie bei der Bromirung.

Die Nitroverbindung bildet weisse, bei 148° schmelzende Nadeln, welche sich in Wasser und Aether schwer, in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig lösen.

$NO_2.C_7H_5SO_3$. Ber. N 6.5. Gef. N 6.6.

Der Sultonring ist im Nitrobenzylsulton weit weniger stabil, als in den übrigen Sultonen. Schon bei längerem Kochen mit Wasser geht die Verbindung, indem sie sich auflöst, in die

Nitrooxybenzylsulfosäure, $NO_2.C_6H_3(OH).CH_2.SO_3H$,

über. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleiben weisse Krystalle, welche sehr hygroskopisch sind und erst bei 130° völlig trocknen.

$NO_2.C_7H_6O.SO_3H$ Ber. C 36.0, H 3.0.
Gef. » 35.5, » 3.3.

Die Säure bildet zwei gut krystallisirende Kaliumsalze. Das neutrale Salz entsteht, wenn die Säure mit der berechneten Menge Kalilauge versetzt und zur Trockne verdampft wird. Es bildet gelbbraune Krystalle, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind und ein Molekül Wasser enthalten, das bei 130° weggeht.

$NO_2.C_6H_3.(OK).CH_2.SO_3K + H_2O$. Ber. $H_2O$ 5.5. Gef. $H_2O$ 5.2.
$NO_2.C_6H_3(OK).CH_2.SO_3K$. Ber. K 25.2. Gef. K 24.9.

Das saure Kaliumsalz fällt in weissen Krystallen aus, wenn die nicht zu verdünnte Lösung des neutralen Salzes mit einer verdünnten Mineralsäure versetzt wird. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

$NO_2.C_7H_6O.SO_3K$. Ber. K 14.4. Gef. K 14.3.

In seinem Verhalten gegen wässriges Ammoniak ist das Nitrobenzylsulton von der Muttersubstanz in sehr charakteristischer Weise unterschieden. Es reagirt damit schon beim gelinden Erwärmen, indem es sich mit tief gelber Farbe auflöst, aber nicht unter Bildung des Ammoniumsalzes der Nitrooxybenzylsulfosäure, sondern des

Nitro-*o*-oxybenzylsulfonamid, $NO_2.C_6H_3(OH).CH_2.SO_2.NH_2$.

Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich diese Verbindung, welche wegen ihres Nitrophenolcharakters noch ziemlich stark saure Eigenschaften zeigt, beim Ansäuern in weissen Kryställchen aus. Sie löst sich kaum in kaltem, mässig in heissem Wasser sowie in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, nicht in Aether, und schmilzt bei 199° unter stürmischer Gasentwickelung.

$NO_2.C_7H_6O.SO_2.NH_2$. Ber. N 12.1. Gef. N 12.2.

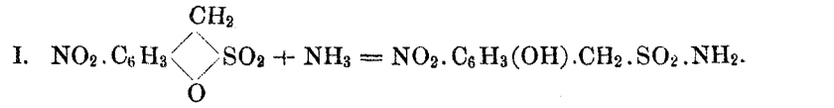
Der Körper löst sich leicht in Ammoniak. Das entstehende Salz zerfällt aber beim Abdunsten der Lösung. Das Kaliumsalz fällt in orangefarbenen Krystallen aus, wenn die Lösung des Amids in Kalilauge mit Alkohol versetzt wird. Es ist in Wasser leicht löslich.

$NO_2.C_6H_3(OK).CH_2.SO_2.NH_2$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.4.

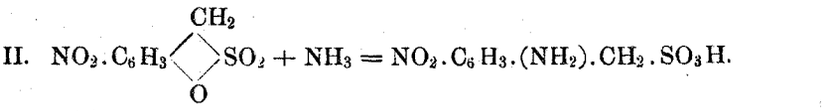
Das Silbersalz fällt beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitratlösung als gelber, krystallinischer Niederschlag aus und ist selbst in siedendem Wasser kaum löslich.

$NO_2.C_6H_3(OAg).CH_2.SO_2.NH_2$. Ber. Ag 31.9. Gef. Ag 32.1.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Nitrobenzylsulton konnte auf Grund der analytischen Befunde in zweierlei Richtung verlaufen sein.



I. $NO_2.C_6H_3\begin{cases}CH_2\\O\end{cases}SO_2 + NH_3 = NO_2.C_6H_3(OH).CH_2.SO_2.NH_2.$



II. $NO_2.C_6H_3\begin{cases}CH_2\\O\end{cases}SO_2 + NH_3 = NO_2.C_6H_3.(NH_2).CH_2.SO_3H.$

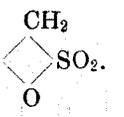
Für die Auffassung der entstehenden Verbindung als Sulfamid sind die folgenden Beobachtungen entscheidend. Der Körper lässt sich unter keinen Bedingungen diazotiren. Weder in der Kälte, noch in der Hitze, noch endlich in einer Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wirkt salpetrige Säure auf ihn ein. Demnach enthält er keine Amidogruppe.

Andererseits ist die Verbindung keine Sulfosäure. Bekanntlich sind die Ester der Sulfosäuren sehr unbeständig und zerfallen insbesondere beim Kochen mit Alkoholen, indem freie Säuren und Alkyläther entstehen. Als nun das Silbersalz des Nitrooxybenzylsulfonamids mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gekocht wurde, fand schnelle Umsetzung unter Abscheidung von Jodsilber statt. Die abfiltrirte Lösung hinterliess nach dem Eindampfen Krystalle, welche das

Nitro-*o*-methoxybenzylsulfonamid,
$NO_2.C_6H_3(OCH_3).CH_2.SO_2.NH_2$,

darstellen. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wurde der Körper in schwach gelblichen Krystallen erhalten, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich, in Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte mässig, in Aether wenig löslich sind und nicht ganz scharf bei 100° schmelzen.

$NO_2.C_8H_8O.SO_2.NH_2$. Ber. C 39.0, H 4.1, N 11.4.
Gef. » 39.5, » 4.3, » 11.4.

Amidobenzylsulton, 

$NH_2.C_6H_3\begin{cases}CH_2\\O\end{cases}SO_2.$

Nitrobenzylsulton wird durch Zinn und Salzsäure glatt reducirt. Aus der salzsauren Lösung wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ab-

geschieden und alsdann das Amidosulton durch Ammoniumcarbonat als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt. Die Base ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Aus der Lösung in Benzol scheidet sie sich auf Zusatz von Ligroïn in weissen Nadeln ab, die bei 138° schmelzen.

$NH_2.C_7H_5SO_3$. Ber. N 7.6. Gef. N 7.5.

Das Chlorid der Base scheidet sich aus der verdünnt salzsauren Lösung auf Zusatz starker Salzsäure in silberglänzenden Blättchen ab. Es ist in Wasser leicht, in Salzsäure und Alkohol schwer löslich.

$HCl.NH_2.C_7H_5SO_3$. Ber. Cl 16.1. Gef. Cl 16.1.

Das Pikrat fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung des salzsauren Salzes als gelber, krystallinischer, in Alkohol ziemlich löslicher Niederschlag aus. Es schmilzt gegen 170° unter Zersetzung.

$C_6H_2(NO_2)_3OH.NH_2.C_7H_5SO_3$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.6.

Sehr überraschend ist das Verhalten des Amidobenzylsultons gegen salpetrige Säure. Bei der grossen Beständigkeit des Sultonringes in saurer Lösung hatten wir erwartet, dass sich das Amidosulton glatt diazotiren lassen würde. Wenn man eine verdünnt salzsaure oder schwefelsaure Lösung des Amidosultons in üblicher Weise mit Nitrit zusammenbringt, so scheiden sich aus der Lösung bald und in reichlicher Menge schöne Krystalle ab, welche sich bei näherer Untersuchung als

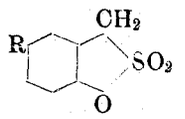
*o*-Oxydiazobenzylsulfosäure, $HO.C_6H_3<\begin{matrix}CH_2.SO_2\\ N_2-O\end{matrix}$

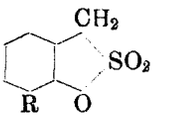
erwiesen. Es wird in diesem Falle also in saurer Lösung der Sultonring aufgespalten, um die Bildung des Diazoringes zu ermöglichen. Die Diazoverbindung ist ausserordentlich beständig. Sie löst sich ohne merkliche Zersetzung in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in centimeterlangen, millimeterdicken, glasglänzenden Prismen. In Alkohol ist sie selbst in der Hitze schwer löslich.

$C_7H_6N_2SO_4$. Ber. C 39.9, H 2.8, N 13.1.
Gef. » 39.1, » 3.0, » 13.3.

Nach den angegebenen Eigenschaften, wie auch der Bildungsweise der Verbindung, könnte man trotz der Analysenergebnisse bezweifeln, ob die Auffassung des Körpers als Diazoverbindung gerechtfertigt erscheint, wenn sie nicht das Verhalten gegen β-Naphtol, Resorcin u. s. w. als solche charakterisirte. Die Verbindung combinirt sich mit den genannten Phenolen in Sodalösung sofort zu Azofarbstoffen. Derjenige aus β-Naphtol wurde durch Aussalzen aus der Lösung abgeschieden. Er löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe und färbt Wolle sehr intensiv und leuchtend roth. Die Nuance erinnert an Ponceau 3 R.

Wenn die Diazoverbindung auch beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck nicht merklich verändert wird, so tritt doch, wenn die Lösung unter einem Ueberdruck von etwa 500 mm gekocht wird, eine regelmässige Stickstoffentwickelung ein. Wird die Lösung nach beendigter Reaction eingedampft, so hinterbleibt ein dunkelgefärbter Syrup, welcher schon gegen den Luftsauerstoff empfindlich ist, ammoniakalische Silberlösung reducirt und vermuthlich die zu erwartende Dioxybenzylsulfosäure darstellt. Es gelang nicht, aus derselben ein zur Analyse geeignetes Salz zu gewinnen. Das rohe Kaliumsalz wurde in geringer Menge mit Kalihydrat verschmolzen, um womöglich das der Verbindung zu Grunde liegende Dioxybenzol aufzufinden und so die Stellung der Substituenten im Benzolring festzustellen. Es gelang zwar nicht, dieses Dioxybenzol rein darzustellen, aber als die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt wurde, liess sich aus der ätherischen Lösung ein noch unreines Product gewinnen, welches die so überaus scharfen Resorcinreactionen nicht gab, dagegen ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reducirte. Durch diese Beobachtung ist die Metastellung der beiden Hydroxylgruppen ausgeschlossen. Es kommen demnach für das Nitro-$\beta$-benzylsulton und seine Derivate nur noch die Formeln:

I. 


II. 


in Betracht. Da nun bei der Nitrirung des Benzylsultons nur eine einzige Nitroverbindung entsteht, so kann mit Rücksicht darauf, dass Orthosubstitutionen stets nur neben Parasubstitutionen stattfinden, mit grosser Wahrscheinlichkeit die durch Formel I angedeutete Stellung für das Nitrobenzylsulton und dessen Abkömmlinge angenommen werden.

---

$\gamma$-Oxypropansulfosäure (1-Propanol-3-sulfosäure), $CH_2(OH) . CH_2 . CH_2 . SO_3H$.

M. Müller[1]) hat die Einwirkung von Kaliumbisulfit auf Allylalkohol studirt und beobachtet, dass diese Verbindungen sich unter Bildung des Kaliumsalzes einer Oxypropansulfosäure an einander lagern, welche er $CH_3 . CH(SO_3H)CH_2(OH)$ formulirte. Die gleiche Verbindung erhielt er auch durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Propylalkohol und durch Reduction des aus Acroleïn und Bisulfit gewonnenen Sulfonsäurepropionsäurealdehyds.

[1]) Diese Berichte 6, 608.

In einer weit jüngeren Publication wies dann Th. Rosenthal[1]) nach, dass die Anlagerung der schwefligen Säure an Acrylsäure und Acroleïn so vor sich geht, dass die Sulfogruppe sich an das der Carboxyl- bezw. Aldehyd-Gruppe nicht benachbarte Kohlenstoffatom anlagert. Der Sulfonsäurepropionaldehyd ist demnach nach der Formel $CHO . CH_2 . CH_2 . SO_3H$ constituirt. Dagegen konnte Rosenthal die Anlagerung von Kaliumbisulfit an Allylalkohol unter den von Müller angegebenen Bedingungen nicht erzielen.

Die Darstellung und Untersuchung der γ-Oxypropansulfosäure bot nun nach der Auffindung des Benzylsultons ein besonderes Interesse, weil auch diese Verbindung Neigung zur Sultonbildung erwarten lässt. Es wurden deshalb die Versuche, Allylalkohol mit Kaliumbisulfit zur Reaction zu bringen, wieder aufgenommen, und diese führten zu dem überraschenden Ergebniss, dass, entgegen den bestimmten Angaben Rosenthal's, die Reaction sich mit grosser Leichtigkeit vollzieht. Im Wesentlichen sind wir der Vorschrift von Müller gefolgt.

Allylalkohol wurde mit dem Anderthalbfachen der theoretischen Menge einer concentrirten Kaliumbisulfitlauge einige Stunden unter Rückfluss gekocht, bis der Geruch des Alkohols völlig verschwunden war. Alsdann wurde die Lösung mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt, die schweflige Säure durch Abdampfen verjagt und aus der concentrirten Lösung der grösste Theil des Kaliumsulfats durch Zusatz des etwa doppelten Volumens Alkohol abgeschieden. Nach der Filtration wurde die Lösung völlig abgedampft, der Rückstand, um den Rest des Sulfats abzuscheiden, nochmals mit Alkohol aufgenommen und die Lösung von neuem abgedunstet. Es hinterbleibt ein Syrup, der aus einem Gemenge von Oxypropansulfosäure, Schwefelsäure und Aethylschwefelsäure besteht. Derselbe wird in Wasser gelöst, zur Zersetzung der Aethylschwefelsäure einige Zeit gekocht und zur Abscheidung der Schwefelsäure mit Bleicarbonat gesättigt. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach der Filtration eingedampft. Der zurückbleibende Syrup stellt die Oxypropansulfosäure dar.

Wird die Lösung der Säure mit Kalihydrat neutralisirt, so erhält man nach völligem Abdampfen ein etwas zerfliessliches, krystallisirtes Kaliumsalz, welches zwar in absolutem Alkohol nicht löslich ist, sich aber aus etwa 90-procentigem Alkohol umkrystallisiren lässt. Aus der heissen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in weissen Blättchen ab.

$C_3H_6(OH) . SO_3K$. Ber. C 20.2, H 3.9, S 18.0, K 21.9.
Gef. » 19.8, » 3.7, » 18.5, » 22.3.

---

[1]) Ann. d. Chem. **233**, 15.

Nachdem Rosenthal nachgewiesen hatte, dass der sogenannten Acroleïnsulfonsäure die oben angegebene Formel zukommt, galt es, um die Constitution der Oxypropansulfosäure sicher zu stellen, nur noch zu bestätigen, dass in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Müller's bei der Reduction des Sulfonsäurepropionaldehyds die eben beschriebene Oxypropansulfosäure entsteht. Zu dem Zwecke wurde die Aldehydsulfosäure mit Kaliumamalgam reducirt und die entstehende Salzlauge mit Kieselfluorwasserstoffsäure genau neutralisirt. Nach der Filtration vom ausgeschiedenen Kieselfluorkalium hinterliess die Lösung beim Eindampfen ein Kaliumsalz, welches dem oben beschriebenen völlig glich. Demnach nehmen wir keinen Anstand, die Oxypropansulfosäure als 1-Propanol-3-sulfonsäure anzusprechen.

Es ist bisher nicht gelungen, aus dieser Säure ein Sulton zu gegewinnen, doch sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Berlin, im Juli 1898.

## 314. L. Dulk: Atomgewicht oder Atomgravitation?

(Eingegangen am 25. Juni.)

Unter dieser Ueberschrift habe ich eine Studie über die chemischen Elemente[1]) im Druck erscheinen lassen, welche als Fortsetzung der in diesen Berichten 1885 und 1886 gedruckten Mittheilungen[2]) »Ueber Gravitation und Atomgewicht« gelten kann.

Damals war es mir gelungen, für die Atomgewichte der Alkalimetalle äusserst einfache geometrische Verhältnisse nachzuweisen, deren Berechnungen nach dem einfachen Princip der Gravitation direct die Zahlen der Atomgewichte ergaben. Es wurde der Durchmesser eines Kreises mit $\frac{1 \cdot 1}{1^2} = 1 = \mathrm{H}$ berechnet; der Durchmesser desselben Kreises wurde darauf durch die Zahlen 2, 3, 4, 6 und 7.5 getheilt, und die Berechnung dieser Theilungen nach dem Gravitationsprincip in Uebereinstimmung mit den Zeichnungen ergab die Werthe:

$$2\,\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^2} - \frac{1}{1^2} = 7.0 = \mathrm{Li}.$$

$$2\,\frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^2} + \frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^4}\,\frac{1}{\left(\frac{2}{\frac{1}{3}} - 2\right)^2} = 23.06 = \mathrm{Na}.$$

[1]) Atomgewicht oder Atomgravitation? Studie über die chemischen Elemente von Dr. Ludwig Dulk. Verlag von Eduard Trewendt. Breslau 1898.

[2]) Diese Berichte 18, 432; 19, 932.

$$2\frac{1}{\left(\frac{1}{4}\right)^2}+\frac{1}{\left(\frac{1}{4}\right)^4\left(\frac{2}{\frac{1}{4}}-2\right)^2}=39.111=\text{Ka.}$$

$$2\frac{1}{\left(\frac{1}{6}\right)^2}+\frac{1}{\left(\frac{1}{6}\right)^4\left(\frac{2}{\frac{1}{6}}-2\right)^2}=84.96=\text{Rb.}$$

$$2\frac{1}{\left(\frac{1}{7.5}\right)^2}+\frac{1}{\left(\frac{1}{7.5}\right)^4\left(\frac{2}{\frac{1}{7.5}}-2\right)^2}=131.1=\text{Cs.}$$

Zu meiner jetzt veröffentlichten Studie sind auch die Atomgewichte der alkalischen Erdmetalle in Beziehung zu denjenigen der Alkalimetalle gebracht und durch entsprechende Zeichnungen veranschaulicht. Bei der Berechnung dieser Zeichnungen treten neue geometrische Complicationen auf, und ich habe mich zu einer endgültigen Lösung dieser Aufgabe noch nicht entschliessen können; es ist jedoch der Weg vorgezeichnet, auf welchem man zu einer vollständigen Berechnung auch dieser Atomgewichte wird gelangen können.

Die Grundlage dieser Studie bildet die erkannte Nothwendigkeit, mit der bisher angenommenen Einheitlichkeit der Materie zu brechen. Die Atome werden nicht mehr gedacht als zusammengesetzt aus verschiedenen Summen ein und derselben Materie, sie werden aufgefasst als Systeme von geometrischen Punkten oder in bestimmten Gleichgewichtslagen rotirenden Aetherwirbeln. Diese bringen den continuirlich gedachten kosmischen Aether in Bewegung, und zwar um so schneller, je näher sie an einander liegen. Diese Bewegung wird angenommen als umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung, in Uebereinstimmung mit dem Verhalten sämmtlicher bekannten, in die Ferne wirkenden Kräfte, und auf diese Weise berechnet sich die Gravitation des Atoms, welche als Atomgewicht uns erkennbar ist.

Bei den Alkalimetallen, deren Atomgewichte einwerthig sind, handelte es sich um die Berechnung von einfachen Punktpaaren, die, in einem Kreise von stets derselben Grösse symmetrisch angeordnet, die Peripherie desselben von innen berühren. Bei den mehrwerthigen Atomen genügten die einfachen Punktpaare nicht mehr, und ich habe versucht, die Werthigkeit durch Zeichnung und Berechnung von geschlossenen polygonartigen Figuren wiederzugeben, wobei ich zu bemerkenswerthen, auch in mathematischer Hinsicht neuen Resultaten gelangt zu sein glaube. Es sei mir hier gestattet, als einfachste Beispiele dafür die Berechnung der Atomgewichte von Anfangsgliedern

der Reihen von mehrwerthigen Elementen anzuführen. Als solche kennen wir Stickstoff, Sauerstoff und Fluor, ferner nehme ich als solche auch an Bor, Kohlenstoff und Silicium; und der Versuch, Stickstoff und Bor aus dreieckig angeordneten, Sauerstoff und Kohlenstoff aus viereckigen, ferner Fluor und Silicium aus sechseckigen Figuren zu berechnen, zeigte, dass bei unter solchen Anordnungen eingeschlossenen Polygonen nicht die Entfernungen der in den Polygonecken gedachten Punkte oder Aetherwirbel allein zur Berechnung zu ziehen sind, dass vielmehr als solche Entfernungen nur die Kantenlängen zu berechnen sind, und für diese ausser der bei den Alkali-Atomen angewendeten Berechnungsweise noch ein zweiter Factor auftritt, der eine Deutung finden kann durch die Annahme, dass die Drehung von solchen geschlossenen Polygonen eine excentrische ist und im Allgemeinen derart vor sich geht, dass zugleich mit einer Drehung um den Mittelpunkt der Figur auch eine Drehung um den Mittelpunkt einer Kantenlänge erfolgt. Eine in diesem Sinne gedachte excentrische Drehung scheint mir den Charakter der elektro-negativen Elemente zu bestimmen gegenüber der nur centralen Drehung der elektropositiven Elemente.

Die Atomgewichte von Stickstoff, Sauerstoff und Fluor lassen sich wiedergeben durch die Zahlen:

$$8\left(1+\frac{3}{4}\right)=14.0=\mathrm{N}.$$

$$8\,(1+1)\;=16.0=\mathrm{O}.$$

$$8\left(1+\frac{1+\sqrt{3}}{2}\right)=18.928=\mathrm{Fl}.$$

Wenn man in einen Kreis vom Durchmesser $=1$ ein reguläres Dreieck einzeichnet, wird die Kantenlänge $a=\frac{1}{2}\sqrt{3}$, die Anzahl der Kanten $n=3$, und der in Fig. I oder Ia gezeichnete äussere Kreis hat den Durchmesser $b=\frac{3}{2}$.

Zeichnet man in einen Kreis vom Durchmesser $=1$ eine reguläres Viereck ein, so erhält man als Kantenlänge $a=\frac{1}{2}\sqrt{2}$, als Anzahl der Kanten $n=4$, ferner den in Fig. II gezeichneten äusseren Kreis vom Durchmesser $b=2$.

Zeichnet man drittens in einen Kreis vom Durchmesser $=1$ ein reguläres Sechseck ein, so erhält man als Kantenlänge $a=\frac{1}{2}$, als Anzahl der Kanten $n=6$, ferner den in Fig. III gezeichneten äusseren Kreis vom Durchmesser $b=1+\sqrt{3}$.

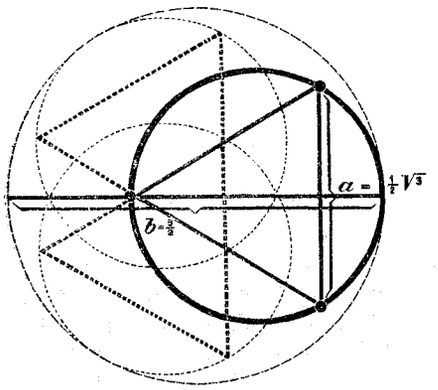



Fig. I.

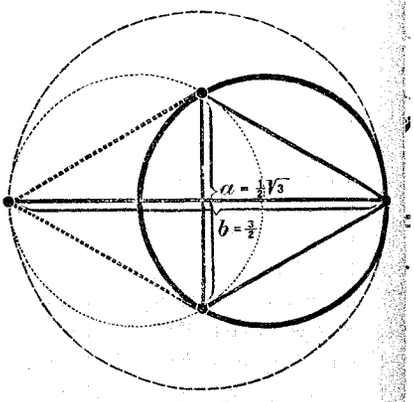



Fig. Ia.

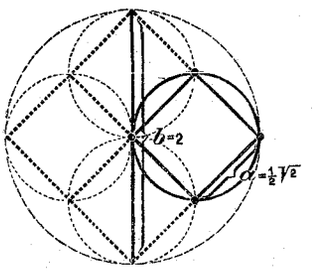



Fig. II.

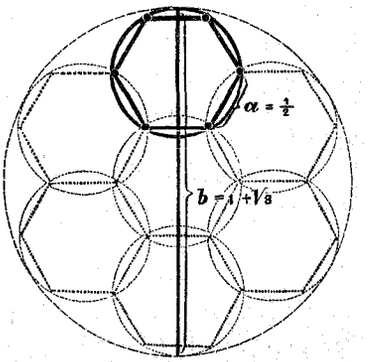



Fig. III.

Es giebt nun die Berechnung des einfachen Ausdruckes

$$\text{Atomgravitation} = n\,\frac{1}{a^2}\left(1 + \frac{b}{2}\right)$$

für das Dreieck $3\,\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\sqrt{3}\right)^2}\left(1 + \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\right) = 7.0,$

d. h. das halbe Atomgewicht des dreiwerthigen Stickstoffs;

für das Viereck $4\,\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}\right)^2}\left(1 + \frac{1}{2}\cdot 2\right) = 16.0,$

d. h. das Atomgewicht des zweiwerthigen Sauerstoffs;

für das Sechseck $6\,\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^2}\left(1 + \frac{1}{2}\left[1 + \sqrt{3}\right]\right) = 3 \cdot 18.998,$

d. h. das dreifache Atomgewicht von Fluor.

Es ist, wie ich in meiner Studie gezeigt habe, unter gewissen Annahmen möglich, aus diesen Figuren direct die Atomgewichte zu berechnen; jedenfalls ist es bemerkenswerth, dass mit ein und dem-

selben Ausdruck $n \cdot \frac{1}{a^2}\left(1 + \frac{b}{2}\right)$ aus diesen Figuren, welche ein Bild der verschiedenen Werthigkeiten der zu diesen drei Reihen gehörenden Atome wiedergeben, sich Zahlen berechnen lassen, welche zu den Atomgewichten in sehr einfachem Verhältniss stehen.

Ein ganz anderes und doch wieder ähnliches Bild liefern die Atomgewichte von Bor, Kohlenstoff und Silicium. Dieselben lassen sich wiedergeben durch die Zahlen:

$$7\left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) = 11.041 = \text{Bo.}$$

$$7\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 11.9497 = \text{C.}$$

$$2 \cdot 7\,(1 + 1) = 28.0 = \text{Si.}$$

Für die in diesen drei Ausdrücken vorkommende Zahl 7 nehme ich dieselbe Erklärung an, wie für die Berechnung des Atomgewichts von Lithium. Letzteres wurde gedeutet als $2\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^2} - \frac{1}{1^2} = 7.0$. Die anderen in diesen drei Ausdrücken in den Klammern vorkommenden Werthe $1 + \frac{1}{\sqrt{3}}$, $1 + \frac{1}{\sqrt{2}}$, $1 + 1$ ergeben sich aus den drei ein Dreieck, ein Viereck und ein Sechseck darstellenden Figuren IV, V u. VI.

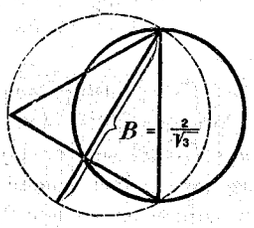



Fig. IV.

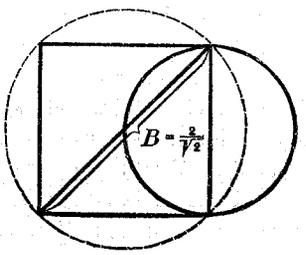



Fig. V.

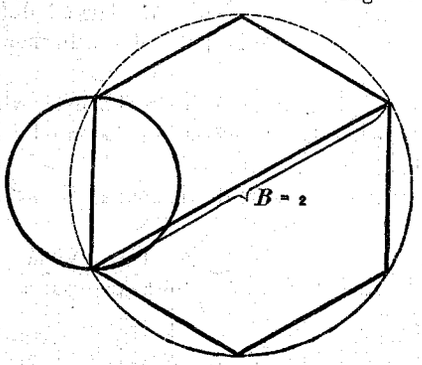



Fig. VI.

Es haben in demselben die Kantenlängen die Grösse des Kreisdurchmessers $=1$, und die den Polygonen umschriebenen Kreise den Durchmesser

$$B = \frac{2}{\sqrt{3}} \quad \text{beim Dreieck,}$$

$$B = \frac{2}{\sqrt{2}} \quad \text{beim Viereck,}$$

$$B = 2 \quad \text{beim Sechseck.}$$

Der Ausdruck $7\left(1+\frac{B}{2}\right)$ ergiebt demnach

für das Dreieck $7\left(1+\frac{1}{2}\cdot\frac{2}{\sqrt{3}}\right) = 11.041 = \text{Bo},$

für das Viereck $7\left(1+\frac{1}{2}\cdot\frac{2}{\sqrt{2}}\right) = 11.9497 = \text{C},$

für das Sechseck $7\left(1+\frac{1}{2}\cdot 2\right) = 14 = \frac{1}{2}\cdot 28 = \frac{1}{2}\,\text{Si}.$

Es lassen sich also, ähnlich wie es bei den drei vorhergehenden Elementen N, O und Fl durch den Ausdruck $n\cdot\frac{1}{a^2}\left(1+\frac{b}{2}\right)$ geschah, für diese drei Elemente durch den Ausdruck $7\left(1+\frac{B}{2}\right)$ Zahlen berechnen, welche zu den Atomgewichten in sehr einfachem Verhältniss stehen. Ich habe in meiner Studie eine Deutung dieser Figuren versucht und die Bedingungen angegeben, unter welchen die Berechnung direct die bekannten Atomgewichte ergiebt.

Thatsächlich möchte ich aber auf die Uebereinstimmung meiner Atomgravitationen mit den bekannten Atomgewichten noch keinen entscheidenden Werth legen, da ich auf Grund meiner Hypothese eine neue Erklärung für das Gravitationsgesetz geben konnte und im Anschluss an diese auf Veränderungen aufmerksam gemacht habe, welche an der jetzt geltenden dynamischen Theorie der Gase voraussichtlich vorzunehmen sein werden. Als Grund dafür habe ich eine einfache Betrachtung über den Zustand der irdischen Atmosphäre angeführt.

Als praktisches Ergebniss meiner Theorie wird die versuchte Berechnung der specifischen Gewichte im festen oder tropfbar-flüssigen Aggregatzustande gelten können.

Für eine ziemlich genaue Berechnung desselben scheinen nur ausreichend zu sein die zwei Gleichungen:

$$\text{Dichte} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Atomvolumen}} = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Molekularvolumen}} = \frac{1}{a^2}\,\frac{1}{\left(\frac{1}{a}-1\right)}\cdot x$$

und

$$\text{Dichte} = \frac{1}{a^2}\cdot y.$$

In diesen Gleichungen hat $\frac{1}{a}$ denselben Werth, wie er zur Berechnung des entsprechenden Atomgewichtes verwendet wird. Als Beleg dafür möchte ich hier einige Beispiele erwähnen.

Die Atomgewichte von Chlor, Brom und Jod werden folgendermaassen berechnet:

$$4\left[2\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^2}-1+\frac{2+\sqrt{3}}{2}\right]=35.464=\text{Cl.}$$

$$2\frac{1}{\left(\frac{1}{6}\right)^2}+\frac{1}{\left(\frac{1}{6}\right)^4}\frac{2}{\left(\frac{2}{\frac{1}{6}}-2\right)^2}\left[1+\frac{1+\sqrt{3}}{2}\right]\frac{6}{24}=79.666=\text{Br.}$$

$$2\frac{1}{\left(\frac{1}{7.5}\right)^2}+\frac{1}{\left(\frac{1}{7.5}\right)^4}\frac{1}{\left(\frac{2}{\frac{1}{7.5}}-2\right)^2}\left[1+\frac{1+\sqrt{3}}{2}\right]\frac{7.5}{24}=126.23=\text{J.}$$

Die specifischen Gewichte dieser drei Elemente im freien Zustande sind 1.33, 3.2 und 4.95; und sie lassen sich nach der Gleichung: Dichte $=\frac{1}{a^2}\cdot y$ in folgender Weise berechnen:

$$\text{für Chlor: } 1.33=\frac{1}{\left(\frac{1}{4}\right)^2}\frac{1}{2(2+\sqrt{3})-(1+\sqrt{3})}\cdot\sqrt{3}\cdot 0.227,$$

$$\text{für Brom: } 3.2=\frac{1}{\left(\frac{1}{6}\right)^2}\frac{1}{2(1+\sqrt{3})-1}\cdot\sqrt{3}\cdot 0.228,$$

$$\text{für Jod: } 4.95=\frac{1}{\left(\frac{1}{7.5}\right)^2}\cdot\frac{1}{2(1+\sqrt{3})-1}\cdot\sqrt{3}\cdot 0.226.$$

Die specifischen Gewichte derselben drei Elemente im gebundenen Zustande lassen sich aus den Untersuchungen von Kopp annehmen zu 1.553, 2.875, 3.382; und diese lassen sich, wie folgt, berechnen aus der Gleichung: Dichte $=\frac{1}{a^2}\frac{1}{\left(\frac{1}{a}-1\right)}\cdot x$

$$\text{für Chlor: } 1.553=\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^2}\cdot\frac{1}{2-1}\cdot\sqrt{3}\cdot 0.224,$$

$$\text{für Brom: } 2.875=\frac{1}{\left(\frac{1}{6}\right)^2}\cdot\frac{1}{6-1}\cdot\sqrt{3}\cdot 0.230,$$

$$\text{für Jod: } 3.382=\frac{1}{\left(\frac{1}{7.5}\right)^2}\cdot\frac{1}{7.5-1}\cdot\sqrt{3}\cdot 0.226.$$

Für meine beiden Dichtegleichungen dürfte somit eine Berechtigung vorhanden sein. Von den weiteren Belegen dafür möchte ich aus meiner Studie nur noch einige Beispiele erwähnen.

Es lassen sich in folgender Weise die Atomgewichte von Kupfer, Silber, Gold und Quecksilber berechnen:

$$3\,\frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^2}\left(1+\frac{\sqrt{3}}{2}\right)+\frac{3}{2}\,\frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^4}\,\frac{1}{\left(\frac{2}{\frac{1}{3}}-2\right)^2}\left(1+\frac{1}{\sqrt{2}}\right)=63.339=\text{Cu.}$$

$$3\,\frac{1}{\left(\frac{1}{4}\right)^2}\left(1+\frac{\sqrt{3}}{2}\right)+\frac{3}{2}\,\frac{1}{\left(\frac{1}{4}\right)^4}\,\frac{1}{\left(\frac{2}{\frac{1}{4}}-2\right)^2}\left(1+\frac{1}{\sqrt{2}}\right)=107.717=\text{Ag.}$$

$$3\,\frac{1}{\left(\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}\right)^2}\left(1+\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$
$$+\frac{3}{2}\,\frac{1}{\left(\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}\right)^4}\,\frac{1}{\left(\frac{2}{\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}}-2\right)^2}\left(1+\frac{1}{\sqrt{2}}\right)=195.77=\text{Au.}$$

$$3\,\frac{1}{\left(\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}\right)^2}\left(1+\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$
$$+\frac{3}{2}\,\frac{1}{\left(\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}\right)^4}\,\frac{1}{\left(\frac{2}{\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}}-2\right)^2}\left(1+\frac{\sqrt{3}}{2}\right)=198.45=\text{Hg.}$$

Für die specifischen Gewichte dieser Elemente ergiebt die Gleichung: $\text{Dichte}=\frac{1}{a^2}\cdot\frac{1}{\frac{1}{a}-1}$

bei Kupfer: $8.93=\frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^2}\cdot\frac{1}{3-1}\cdot 9\cdot 0.220$

bei Silber: $10.5=\frac{1}{\left(\frac{1}{4}\right)^2}\cdot\frac{1}{4-1}\cdot 9\cdot 0.219$

bei Gold: $19.3=\frac{1}{\left(\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}\right)^2}\cdot\frac{1}{2(1+\sqrt{3})-1}\cdot 9\cdot\sqrt{2}\cdot 0.226$

bei Quecksilber: $13.6=\frac{1}{\left(\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}\right)^2}\cdot\frac{1}{2(1+\sqrt{3})-1}\cdot 9\cdot 0.226.$

Zur Berechnung der Atomgewichte von Zink, Cadmium und Thallium dienen folgende Ausdrücke:

$$3\frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^2}(1+1)+\frac{9}{4}\frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^4}\cdot\frac{1}{\left(\frac{2}{\frac{1}{3}}-2\right)^2}=65.385=\text{Zn.}$$

$$3\frac{1}{\left(\frac{1}{4}\right)^2}(1+1)+\frac{9}{4}\frac{1}{\left(\frac{1}{4}\right)^4}\cdot\frac{1}{\left(\frac{2}{\frac{1}{4}}-2\right)^2}=112.0=\text{Cd.}$$

$$3\frac{1}{\left(\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}\right)^2}(1+1)+\frac{9}{4}\frac{1}{\left(\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}\right)^4}\cdot\frac{1}{\left(\frac{2}{\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}}-2\right)^2}$$
$$=204.298=\text{Tl.}$$

Die specifischen Gewichte dieser drei Elemente berechnen sich wie folgt:

für Zink: $$7.2=\frac{1}{\left(\frac{1}{3}\right)^2}\cdot\frac{1}{3-1}\cdot 3(1+\sqrt{2})\cdot 0.221,$$

für Cadmium: $$8.5=\frac{1}{\left(\frac{1}{4}\right)^2}\cdot\frac{1}{4-1}\cdot 3(1+\sqrt{2})\cdot 0.221,$$

für Thallium: $$11.8=\frac{1}{\left(\frac{1}{2(1+\sqrt{3})}\right)^2}\cdot\frac{1}{2(1+\sqrt{3})-1}\cdot 8\cdot 0.220.$$

Diese Beispiele mögen hier genügen; sie zeigen, dass ohne Zweifel solche Beziehungen vorhanden sind, dass aber zur endgültigen Klärung derselben noch manche Arbeit erforderlich sein wird.

Gegen mein System könnte der Vorwurf erhoben werden, dass in demselben Argon und Helium keine Berücksichtigung gefunden haben. Darauf kann ich erwidern, dass von diesen beiden Stoffen keine, auch nur auf einige Procente zuverlässigen Atomgewichtsbestimmungen vorhanden sind, und Angaben über die Werthigkeit ihrer Atome vollständig fehlen. Es ist für Argon kaum Aussicht vorhanden, diese Lücken auszufüllen, da es nur gasförmig bekannt ist und einen noch viel indifferenteren Charakter zeigt, als der atmosphärische Stickstoff. Für Helium dagegen, welches in Mineralien in fester Bindung enthalten zu sein scheint, ist ein Nachweis dieser Eigenschaften vielleicht noch zu erwarten.

Ein mehr begründeter und berechtigter Einwand gegen mein System wird darin gefunden werden, dass ich das Verhältniss von H = 1 : O = 16 annehme, während nach den Untersuchungen von

E. W. Morley und Anderen dasselbe wie H = 1 : O = 15.88 gefunden worden ist. Diese Untersuchungen sind gewiss mit Aufwand von viel Ueberlegung und Sorgfalt ausgeführt, aber ich habe dennoch Ursache, an der Richtigkeit der Resultate zu zweifeln, und möchte den Grund dafür suchen in den grossen physikalischen und chemischen Schwierigkeiten, welche bei diesen Arbeiten zu überwinden sind. Vom chemischen Standpunkte aus ist zu bedenken, dass geringe Verunreinigungen des Wassers und der zur Zersetzung desselben verwendeten Metalle bedeutend grössere Abweichungen in den Resultaten ergeben müssen. Nehmen wir nach dem Vorschlage von Alex. Naumann[1]) anstatt H = 1 : O = 15.879 die übersichtlichere Schreibweise H = 1.0076 : O = 16 an, so ergiebt sich für das Atom Wasserstoff ein Mehrbetrag von 0.76 pCt. über den Werth von H = 1. Alex. Naumann äussert sich folgendermaassen: Nimmt man künftig O = 16 und demgemäss H = 1.0076, so bleiben dadurch alle übrigen seither gebrauchten Atomgewichte unbeeinflusst. Die Molekelgewichte aller nicht wasserstoffhaltigen chemischen Verbindungen werden ebenfalls nicht geändert. Diejenigen der wasserstoffhaltigen Verbindungen erhöhen sich nur um den geringfügigen Betrag von 0.0076 für jedes Atom Wasserstoff. Dementsprechend würden die auf Atomgewichte und Molekelgewichte bezogenen, in Zahl und Maass ausgedrückten Eigenschaften nur für den Wasserstoff und die wasserstoffhaltigen Verbindungen um einen geringen Betrag von der Wirklichkeit abweichen, der in weitaus den meisten Fällen innerhalb der Versuchsfehler liegen wird, mithin vernachlässigt werden darf. In demselben Aufsatz schreibt, unter Anführung des Methans als Beispiel, Alex Naumann: Für chemische Analysen wasserstoffhaltiger Verbindungen und die Ableitung der Formel aus denselben ist zu bedenken, dass die Abweichung von 1 und 1.0076 weitaus geringer ist, als die Versuchsfehler bei der Wasserstoffbestimmung.

Bis vor wenigen Jahren galt als genauestes Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff 1 : 15.96, in ungefährer Uebereinstimmung mit den von Regnault bestimmten specifischen Gewichten dieser Gasarten, welche für Sauerstoff 1.10563 und für Wasserstoff 0.06926 ergaben. Aus diesen Zahlen berechnete sich das Verhältniss O = 16 : H = 1.0023. Diese Abweichung von dem Verhältniss O = 16 : H = 1.0 ist eine sehr geringe und liesse sich deuten vielleicht aus einer Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz, vielleicht auch aus einer Verunreinigung des Wasserstoffgases, indem ein Gehalt von 0.26 ccm Wasserdampf oder 0.14 ccm Luft in 1000 ccm Wasserstoff schon dazu ausreichend ist. Die in diesem Jahrzehnt erst ausgeführten Bestimmungen dieses Verhältnisses aus der Zusammensetzung

[1]) Chem.-Ztg. No. 35 vom 30. April 1898.

des Wassers ergeben in merkwürdiger Uebereinstimmung das Verhältniss H = 1 : O = 15.88 oder in anderen Zahlen O = 16 : 1 = 1.0076. Wenn ich nun die Richtigkeit dieser Resultate in Zweifel ziehe, vermuthe ich, bei der genauen Uebereinstimmung derselben, dass eine gemeinsame Ursache für das Abweichen von dem Verhältniss O = 16 : H = 1 vorliegt. Könnte nicht auch hier eine Verunreinigung des Wasserstoffs denkbar sein? Eine solche würde den gewogenen Wasserstoff zu hoch, und das gewogene Wasser zu niedrig ergeben. Jeder Chemiker weiss, wie schwierig es ist, absolut reine Körper darzustellen, und wie schwer gerade beim Wasserstoff jede Verunreinigung in's Gewicht fällt.

Nehmen wir an, der Wasserstoff sei mit 1.0076 um 0.76 pCt. zu hoch befunden, so ergiebt die Rechnung, dass in dem zur Wasserzersetzung verwendeten Metall eine viel geringere Verunreinigung dazu ausreicht. Von den dazu verwendbaren Metallen hat Aluminium das kleinste Aequivalentgewicht; nehmen wir eine Verunreinigung dieses Metalls mit Kohlenstoff an, welche voraussichtlich bei der Wasserzersetzung eine Entwickelung von Acetylen verursachen würde, so genügen im Aluminium schon 0.084 pCt. gebundener Kohlenstoff, um das Gewicht des entwickelten Wasserstoffs von 1.000 auf 1.0076 zu erhöhen; liegt eine Verunreinigung mit Phosphor, Schwefel, Arsen u.s.w. vor, so genügt eine dem Aequivalent umgekehrte kleinere Verunreinigung des Aluminiums zur Erhöhung des Wasserstoffgewichts um 0.76 pCt. Einen absolut reinen Wasserstoff darzustellen, scheint mir fast unmöglich, und deshalb halte ich zur Bestimmung des Verhältnisses von O : H von allen angewendeten Methoden diejenige von Morley für die zuverlässigste, weil das aus gewogenem Wasserstoff und gewogenem Sauerstoff dargestellte Wasser ebenfalls gewogen wird, und weil diese Methode gestattet, eine genaue chemische und physikalische Prüfung der Ausgangsstoffe sowie des Verbrennungsproductes vorzunehmen. Vielleicht würde diese Methode, wenn der Versuch in grösseren Dimensionen ausgeführt werden könnte, und jede denkbare Reinigung des Wasserstoffs vorgenommen würde, ein verändertes Resultat ergeben. Eine Reinigung durch Verflüssigung, welche bei anderen Gasen mit Erfolg ausgeführt wird, bietet hier zu viel Schwierigkeiten, aber es könnte vielleicht schon Compression und Abkühlung eines grösseren Quantums genügen. Ich erinnere daran, dass Cailletet bei Compression und Abkühlung von Wasserstoff Nebelbildung beobachtete und dass er diese Nebel für condensirten Wasserstoff hielt, während wir jetzt wissen, dass sie von Verunreinigungen herrührten.

Oder, sollte vielleicht im Wasserstoff etwa Helium enthalten sein, welches sich der Verbrennung entzieht? Nach Spée (P. A. [2] B 4. 614) ist im Wasserstoffspectrum, allerdings erst bei sehr hoher Temperatur, die Heliumlinie $D_3$ nachgewiesen.

Aus diesen Ausführungen geht hervor, dass ich den experimentellen Nachweis dafür, dass das Verhältniss O = 16 : H = 1 nicht richtig sei, noch nicht für erbracht halte. Ich lege grösseren Werth auf die in meiner Studie dargelegte neue Auffassung von dem inneren Zustand der Materie, weil dadurch das Verständniss für das Verhalten derselben gegen Licht-, Wärme- und elektrische Strahlen erleichtert wird, und vor Allem, weil dadurch eine absolut exacte Grundlage geschaffen werden kann für die Beurtheilung von chemischen und physikalischen Erscheinungen, welche mit dem Wesen der Atome in Verbindung stehen.

Berlin. Juni 1898.

## 315. A. Rosenheim und S. Steinhäuser: Ueber Alkalithiosulfate des Kupfers.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die kürzlich erfolgte Veröffentlichung einer Arbeit von Ch. und J. Bhaduri[1]) über Doppelthiosulfate von Kupfer und Natrium veranlasst die HHrn. W. Muthmann und L. Stützel[2]) vorläufig einige Resultate mitzutheilen, die sie bei einer umfassenderen Bearbeitung der Kupferalkalithiosulfate erhalten haben. Hierdurch werden wir nun wiederum zu der Mittheilung gezwungen, dass wir im Rahmen einer grösseren Untersuchung über die Alkalisulfit- und Thiosulfat-Verbindungen einiger Metalle die Kupferthiosulfate bereits eingehend studirt haben. Die gesammte Arbeit bezweckt im Zusammenhang mit Constitutionsuntersuchungen über die schweflige Säure des Einen von uns[3]) neue Vergleichspunkte zwischen ihr und der unterschwefligen Säure zu erhalten, und erstreckt sich auf eine chemische und möglichst auch physikalische Untersuchung der Alkalithiosulfate und Alkalisulfite des Kupfers, Silbers und Goldes.

Der erste Theil dieser Aufgabe, die chemische Untersuchung der Kupfer- und eines Theiles der Silber-Salze ist bereits beendigt; doch können wir vorläufig mit einer ausführlicheren Veröffentlichung der Resultate nicht hervortreten, da der Eine von uns die von ihm ausgeführte Experimentaluntersuchung als Promotionsarbeit bei der Berliner Universität einzureichen gedenkt.

Nur so viel möge mitgetheilt werden, dass wir ebenso wie Muthmann und Stützel zu der Erkenntniss gekommen sind, dass

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 1. [2]) Diese Berichte **31**, 1732.
[3]) Diese Berichte **31**, 405.

die wechselnde Zusammensetzung der Natriumkupferthiosulfate darauf zurückzuführen ist, dass in ihnen Mischkrystalle isomorpher Verbindungen vorliegen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den analogen Verbindungen der Sulfite.

Das Studium der Kalium- und Ammonium-Kupferthiosulfate, deren Bildungsbedingungen genau festgelegt wurden, führte zu folgenden Verbindungen:

1. $Cu_2S_2O_3 . K_2S_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, gelb, krystallinisch.
2. $Cu_2S_2O_3 . 2K_2S_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, gelbe Prismen.
3. $Cu_2S_2O_3 . 2K_2S_2O_3$, weisse Nadeln.
4. $Cu_2S_2O_3 . (NH_4)_2S_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, gelbe Prismen.
5. $Cu_2S_2O_3 . 2(NH_4)_2S_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, weisse Nadeln.
6. $Cu_2S_2O_3 . 2BaS_2O_3 + 4H_2O$, krystallinischer weisser Niederschlag.

No. 1 ist ein von Rammelsberg mit etwas anderem Wassergehalte beschriebenes Salz, das Muthmann und Stützel nicht erhalten haben. No. 2 ist von Muthmann und Stützel ebenfalls mit etwas anderem Wassergehalt beschrieben, wozu bemerkt sein möge, dass unsere Analysenpräparate bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet sind. No. 3 sprechen Muthmann und Stützel auf Grund verschiedener qualitativer Reactionen und ihrer Analysen als eine Cupriverbindung der Zusammensetzung $K_2S_2O_3 . CuS_2O_3$ an, eine Annahme, die mit den bisher von uns erhaltenen Resultaten noch nicht in Einklang zu bringen ist. Die übrigen angegebenen Verbindungen sind bisher noch nicht beschrieben.

Für nähere Angaben müssen wir aus obigem Grunde auf die erst später erfolgende Veröffentlichung verweisen. Vorliegende Mittheilung bezweckt nicht etwa eine Reservirung des Gebietes, sondern soll uns nur das Recht sichern, innerhalb unserer angegebenen Untersuchung auch diese von uns dargestellten Körper in der beabsichtigten Richtung weiter zu studiren. Sollten bis zu der Veröffentlichung unseres Materials die anderen Bearbeiter noch weitere Aufklärung bringen, so wird dieses für unsere Zwecke nur werthvoll sein.

Berlin N., 12. Juli 1898. Wissenschaftl. chem. Laboratorium.

## 316. O. Piloty: Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen (Nitroso- und Nitro-Isobuttersäurenitril).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor kurzer Zeit[1]) theilte ich als ein Ergebniss der bisher vorliegenden Erfahrungen über die wahren Nitrosoverbindungen mit, dass es für tertiäre Kohlenstoffatome charakteristisch sei, wenn man die daran befestigte Amidoxyl- oder Nitro-Gruppe in eine wahre Nitrosogruppe überführen kann; es stellte sich sogar heraus, dass bei den Ketoximen die Isonitrosogruppe sich in dem Moment zur Nitrosogruppe aufrichtet, in welchem das betheiligte Kohlenstoffatom erst während der Reaction, z. B. bei Einwirkung von Brom, tertiär wird. Ich knüpfte daran die Erwartung, dass alle jene Hydroxylamine oder Nitrokörper in Nitrosoverbindungen verwandelt werden können. Harries[2]) hat in jüngster Zeit diese Erfahrungen auf die Anlagerungsproducte von Hydroxylamin an ungesättigte Ketone angewandt und in der That jene Regel auch dort bestätigt gefunden. Ich möchte im Folgenden vorläufig kurz Mittheilung machen über die Bildung einer neuen Klasse von Nitrosokörpern, welche ebenfalls auf's Neue die oben citirte Behauptung bestätigt.

W. v. Miller und Plöchl[3]) haben die Anlagerung von Blausäure an den Complex $= C : N -$ studirt und unter Anderem auch ein Anlagerungsproduct von Blausäure an Acetoxim beschrieben. Die Autoren folgerten aus der Bildung und seinen Eigenschaften, dass der Körper das Nitril der Amidoxylisobuttersäure sei. Demnach muss die Amidoxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom angeheftet sein. Ich fand, dass dieses Nitril unter dem Einfluss oxydirender Agentien sofort in eine Nitrosoverbindung, das Nitrosoisobuttersäurenitril, verwandelt wird, und somit ist seine Constitution durch einen neuen Beweis gestützt, und auch das tertiäre Kohlenstoffatom dieser Verbindung zeigt das oben genannte Charakteristicum.

Das Nitrosonitril kann leicht zum Nitronitril oxydirt werden, und letztere Verbindung wird durch concentrirte Salzsäure glatt verseift.

Es scheint diese geschilderte Reactionsfolge, welche zu Nitroso- und Nitro-Nitrilen und den entsprechenden Säuren auch in analogen Fällen führen muss, einer ziemlich weiten Anwendung fähig zu sein; insbesondere scheint es mir von Interesse, ob man vom Formaldoxim zum Nitroacetonitril, dem Isomeren der Knallsäure, und ob man auf

---

[1]) Diese Berichte **31**, 218.

[2]) Harries und Jablonski, diese Berichte **31**, 549 und 1371; Harries und Röder, ebenda **31**, 1809.

[3]) Diese Berichte **25**, 2070, und **26**, 1552.

diesem Wege von ungesättigten aliphatischen und cyclischen Ketonen zu ungesättigten Nitro-, Nitroso- und Amido-Säuren gelangen kann.

Durch die vorliegende, noch in Einzelheiten der Ergänzung bedürfende Mittheilung möchte ich mir die ungestörte Fortführung dieser begonnenen Untersuchung sichern.

### Nitrosoisobuttersäurenitril.

Wenn man das Amidoxylisobuttersäurenitril von W. v. Miller und Plöchl in wässriger Lösung und in der Kälte mit geeigneten Oxydationsmitteln behandelt, so erhält man die Nitrosoverbindung in nahezu quantitativer Ausbeute als eine himmelblaue Masse, die auf Thon gestrichen bald schneeweiss wird. Dieselbe ist sofort rein. Sie schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 53° zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Bei ca. 80° wird die Schmelze unter heftiger Gasentwickelung farblos, und es scheiden sich Krystalle ab. Gegen Temperaturerhöhung im trocknen wie gelösten Zustande ist die Verbindung ausserordentlich empfindlich. Beim Stehen namentlich im feuchten Zustand zersetzt sie sich bald, fast ohne Gasentwickelung, zu einem farblosen Syrup, aus welchem dicke tafelförmige Krystalle anschiessen. Die Nitrosoverbindung ist leicht flüchtig mit Aether- und Wasser-Dämpfen. Sie ist in Ligroïn, Benzol schwer löslich, leicht löslich in Alkohol. Aus dieser Lösung wird sie durch Wasser, obwohl sie darin so gut wie unlöslich ist, nur unvollkommen wieder abgeschieden.

0.3469 g Sbst.: 0.6198 g $CO_2$, 0.1933 g $H_2O$.

0.1368 g Sbst.: 32.8 ccm N (12.5°, 758 mm).

$C_4H_6N_2O$. Ber. C 48.98, H 6.12, N 28.57.
Gef. » 48.78, » 6.19, » 28.32.

### Nitroisobuttersäurenitril.

Lässt man auf das Amidoxylisobuttersäurenitril das Oxydationsmittel so lange einwirken, bis die blaue Nitrosoverbindung entfärbt ist, so lässt sich dem Reactionsgemisch durch Aether ein Oel entziehen, welches neben anderen Producten hauptsächlich Nitroisobuttersäurenitril enthält. Durch fractionirte Destillation im Vacuum erhält man eine Flüssigkeit als Vorlauf — eine unzersetzt flüchtige Verbindung, welche in der Vorlage erstarrt — und einen nicht unzersetzt flüchtigen Rückstand, der aber ebenfalls bald krystallinisch erstarrt. Die feste flüchtige Verbindung ist bisher näher untersucht und stellt das Nitronitril dar. Dasselbe ist eine prächtig in langen Spiessen krystallisirende weisse Verbindung, welche bei 35° schmilzt und unter ca. 45 mm bei 97° unzersetzt destillirt. Sie löst sich ziemlich schwer in heissem Ligroïn und kann daraus umkrystallisirt werden, wenig löst sie sich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol.

Durch Verseifung des Nitronitrils mit concentrirter Salzsäure erhält man eine prächtig krystallisirende Substanz, welche der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden kann und bei 110—112° unter Gasentwickelung schmilzt, aber wegen Mangels an Material noch nicht näher untersucht ist.

0.1929 g Nitronitril: 0.2949 g $CO_2$, 0.094 g $H_2O$.

0.11 g Nitronitril: 24.1 ccm N (19°, 754 mm).

$C_4H_6N_2O_2$. Ber. C 42.1, H 5.26, N 24.57.
Gef. » 41.74, » 5.39, » 24.9.

Es ist bemerkenswerth, dass man bei diesen Verbindungen ohne Schwierigkeit die Stufenleiter von der Amidoxyl- bis zur Nitro-Verbindung durchlaufen kann. Die secundären und primären Hydroxylamine neigen bekanntlich bei der Oxydation zur Bildung von Oximen; da bei den tertiären Verbindungen eine solche Wendung ausgeschlossen ist, so war es möglich, den Uebergang der Amidoxylgruppe in die Nitrogruppe zu bewerkstelligen. Es ist möglich, dass auch dieser Uebergang für tertiäre Kohlenstoffatome charakteristisch ist. Es ist dies um so wahrscheinlicher, als auch Harries und Röder (l. c.) aus 8-Nitrosomenthon einen Nitrokörper gewinnen konnten.

Ich behalte mir vor, diese vorläufige Mittheilung später durch ausführlichere Beschreibung der erwähnten Vorgänge und der erhaltenen Producte zu ergänzen.

## 317. W. Muthmann: Bildung von Methandisulfonsäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Leitet man Acetylen in rauchende Schwefelsäure ein, so wird das Gas unter starker Wärmeentwickelung vollständig absorbirt, und zwar verläuft die Reaction um so energischer, je grösser der Gehalt an Schwefelsäureanhydrid ist. Um das so entstehende Product zu isoliren, wurde in 100 ccm der sogen. 80-procentigen rauchenden Schwefelsäure des Handels unter Eiskühlung $1\frac{1}{2}$ Stunden lang ein gleichmässiger trockner Acetylenstrom geleitet. Die Wärmeentwickelung wird allmählich schwächer und man erhält schliesslich eine dicke, syrupöse Flüssigkeit von solcher Consistenz, dass das Gas nicht mehr durchpassirt. Diese wurde in $\frac{1}{2}$ L Eiswasser gegossen, die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat und etwas Aetzbaryt übersättigt, unter Erwärmen eine halbe Stunde Kohlensäure eingeleitet, abfiltrirt und der Niederschlag dreimal mit siedendem Wasser extrahirt.

Aus den vereinigten Filtraten krystallisirte beim Erkalten ein schönes Baryumsalz aus, welches bei der Analyse sich als methandisulfonsaures (methionsaures) Baryum erwies:

$CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Ber. Ba 39.48, C 3.45, H 1.72, $H_2O$ 10.37.
Gef. » 39.43, 39.49, » 3.61, » 1.86, » 10.07.

Um sicher zu gehen, wurde nach Strecker's Vorschrift Methionsäure durch Erhitzen von Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure dargestellt; das Baryumsalz erwies sich bei der krystallographischen Untersuchung als identisch mit dem analysirten Product.

In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer, in heissem leichter löslich; eine bei 15° gesättigte Lösung enthielt 0.387 Theile $CH_2(SO_3)_2Ba$ auf 100 Theile Wasser.

Bei schnellem Erkalten der heissen Lösung krystallisirt der Körper in mikroskopischen, perlmutterglänzenden Blättchen; bei sehr langsamem Abkühlen erhielt ich schöne rhombische Krystalle von 0.5 cm Durchmesser.

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure erhaltene freie Säure krystallisirte in äusserst zerfliesslichen dünnen Nädelchen.

Das Ammoniumsalz wurde durch Umsetzen des Baryumsalzes mit Ammoniumsulfat dargestellt. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und schiesst aus der syrupdicken Lösung in grossen, prachtvoll ausgebildeten, wasserfreien Krystallen an, die dem monoklinen, nicht dem rhombischen System angehören. Die Analyse ergab:

$CH_2(SO_3.NH_4)_2$. Ber. C 5.86, H 4.76, S 30.47, N 13.33.
Gef. » 5.85, » 4.79, » 30.22, » 13.25.

Das Kaliumsalz, in derselben Weise gewonnen, wie das Ammoniumsalz, ist mit diesem isomorph, es ist weniger löslich und krystallisirt beim Verdunsten in dickprismatischen, allseitig schön ausgebildeten Formen. Dünne Nädelchen, wie in der Literatur angegeben sind, habe ich nicht bekommen.

Die Ausbeute an Methionsäure ist bei Befolgung der oben angegebenen Vorschriften eine gute; man erhält bei Anwendung von 100 ccm rauchender Schwefelsäure 50—55 g Baryumsalz in ganz reinem Zustande. Es konnte kein Nebenproduct gefunden werden, während beim Behandeln von Milchsäure oder von Acetamid mit rauchender Schwefelsäure neben Methionsäure noch andere Sulfonsäuren sich bilden, welche schlecht krystallisirende Baryumsalze geben. Die Reaction verläuft also bei Verwendung des Acetylens ganz glatt; in dem entweichenden Gasgemisch wurde Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, aber kein Kohlenoxyd gefunden. Wahrscheinlich dürfte zunächst Addition von Sulfosäure- und Hydroxyl-Gruppen erfolgen:

$$\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CH \end{matrix} + 2\ H_2SO_4 = \begin{matrix} CH(OH)_2 \\ \vdots \\ CH(SO_3H)_2 \end{matrix}$$

Der intermediär gebildete Körper zerfällt dann nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH(OH)_2\\ CH(SO_3H)_2\end{matrix} + SO_3 = CH_2(SO_3H)_2 + CO_2 + SO_2 + H_2O.$$

Die oxydirende Wirkung der Schwefelsäure ist der hohen Temperatur zuzuschreiben, denn trotz der Eiskühlung erhitzt sich die Flüssigkeit beim Einleiten von Acetylen sehr stark.

Von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure wird das Acetylen nur ganz langsam angegriffen, wie dies schon Zeisel[1]) festgestellt hat. Auch in diesem Falle dürfte Methandisulfonsäure sich bilden; Zeisel erhielt eine kleine Menge des sich bildenden Körpers, der wegen Mangels an Material nicht näher untersucht werden konnte; er vermuthete eine Aethylensulfonsäure.

Nach Lagermark und Eltekow[2]) soll beim Destilliren einer mit Wasser verdünnten Lösung von Acetylen in Schwefelsäure Crotonaldehyd sich bilden; in Uebereinstimmung mit dem Befund von Zeisel können wir dieses nicht bestätigen; es entstand bei unseren Versuchen immer nur die überaus beständige Methandisulfonsäure.

Hr. H. Zirngiebl, Assistent im hiesigen mineralogischen Institut, hatte die Freundlichkeit, die drei oben erwähnten Salze der Methandisulfonsäure krystallographisch zu untersuchen, und lasse ich seine Resultate hier folgen.

Methionsaures Baryum, $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$.

Krystallsystem: rhombisch. a : b : c = 0.8946 : 1 : 1.5962.

Beob. Formen: c (001); p (111); a (100).

Die Krystalle sind tafelig nach der Basis (001) und zeigen dieselbe meist nur mit der Pyramide (111) combinirt. Das Makropinakoïd (100) ist sehr selten und sehr klein beobachtet worden.

| | Mittel | Zahl d. Kanten | Berechnet |
|---|---|---|---|
| $p : c = \{111\} : \{001\}$ | = *67° 20 | (20) | — |
| $p : p = \{111\} : \{1\bar{1}1\}$ | = *75° 57 | (9) | — |
| $p : p = \{111\} : \{\bar{1}11\}$ | = 86° 42 | (6) | 86° 54 |
| $m : m = \{111\} : \{\bar{1}10\}$ | = — | | 96° 22 |

Axenebene = Brachypinakoïd (010).

Auf c (001) zweite Mittellinie. Axenwinkel in Luft ca. 30°.

Dispersion stark, $\varrho > \nu$. Doppelbrechung + zieml. schwach.

Spaltbarkeit nach c (001) vollkommen, Perlmutterglanz.

[1]) Ann. d. Chem. **191**, 366. [2]) Diese Berichte **10**, 637.

Methionsaures Kalium, $CH_2(SO_3)_2K_2$.

Krystallsystem: monoklin. $a:b:c = 1.617:1:0.9367$. $\beta = 90^0\ 12'$.

Beob. Formen: a (100); b (010); m (110); o ($\bar{1}11$); p (111).

Die Krystalle sind meist nach der Symmetrieebene tafelig, manchmal nach einer Prismenfläche. Die hintere Hemipyramide herrscht gewöhnlich vor und hält dem Prisma in der Grösse der Ausbildung das Gleichgewicht.

| | Mittel | Zahl d. Kanten | Berechnet |
|---|---|---|---|
| $m:m = \{110\}:\{\bar{1}10\}$ | *63° 30 | (22) | — |
| $b:o = \{010\}:\{\bar{1}11\}$ | *50° 57 | (17) | — |
| $m:o = \{110\}:\{\bar{1}11\}$ | *42° 18 | (12) | — |
| $m:p = \{110\}:\{111\}$ | 42° 7 | (12) | 42° 10 |
| $b:p = \{010\}:\{111\}$ | 51° 2 | (4) | 50° 59 |

Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.
Auslöschung auf b (110) 41° mit der c-Axe im stumpfen Winkel $\beta$.
Zweite Mittellinie = b-Axe.
Axenwinkel gross.
Spaltbarkeit nach c (001) ziemlich vollkommen.

Methionsaures Ammonium, $CH_2(SO_3)_2(NH_4)_2$.

Krystallsystem: monoklin. $a:b:c = 1.6377:1:0.96964$. $\beta = 91^0\ 42'$.

Beob. Formen: a (100); b (010); m (110); o ($\bar{1}11$); p (111); s (101).

Die Krystalle gleichen denen des Kaliumsalzes vollständig und zeigen nur die Kante der vorderen Hemipyramide noch durch das Hemidoma s (101) abgestumpft. Manchmal sind sie sehr stark nach der c-Axe verkürzt.

| | Mittel | Zahl d. Kanten | Berechnet |
|---|---|---|---|
| $m:m = \{110\}:\{\bar{1}10\}$ | *62° 50 | (18) | — |
| $b:p = \{010\}:\{111\}$ | *50° 32 | (13) | — |
| $a:p = \{100\}:\{111\}$ | *65° 56 | (12) | — |
| $a:s = \{100\}:\{101\}$ | 58° 4 | (2) | 58° 7 |
| $m:p = \{110\}:\{111\}$ | 40° 55 | (3) | 40° 55 |

Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.
Auslöschung auf b (010) 51° mit der c-Axe im spitzen Winkel $\beta$.
Erste Mittellinie = b-Axe. Axenwinkel sehr gross.
Doppelbrechung zieml. stark +, Dispersion horiz. $\varrho > \nu$.
Spaltbarkeit nach c (001) deutlich.

Hermann Zirngiebl.

Diese Resultate erhalten ein besonderes Interesse durch eine merkwürdige Isomorphie, welche Hr. Zirngiebl beim Vergleich seiner Zahlen mit den krystallographischen Constanten ähnlich constituirter Salze auffand; es sind nämlich die methandisulfonsauren zweifellos isomorph mit den imidodisulfonsauren Salzen. Von den letzteren sind

das Kalium- und Ammonium-Salz durch Münzing[1]) untersucht worden; ich stelle dessen Resultate mit den Ergebnissen von Zirngiebl's Untersuchung zusammen:

| | a | b | c | |
|---|---|---|---|---|
| $NH(SO_3K)_2$ | 1.6555 | 1 | 0.9573 | $\beta = 93^0\ 29'$. |
| $CH_2(SO_3K)_2$ | 1.617 | 1 | 0.9367 | $\beta = 90^0\ 12'$. |
| $NH(SO_3NH_4)_2$ | 1.6443 | 1 | 0.9672 | $\beta = 92^0\ 45'$. |
| $CH_2(SO_3NH_4)_2$ | 1.6377 | 1 | 0.96964 | $\beta = 91^0\ 42'$. |

Die Uebereinstimmung ist, wie man sieht, eine ausserordentliche, und zwar erstreckt sich dieselbe nicht nur auf die geometrischen Constanten, sondern auch auf den Habitus; die Isomorphie ist unzweifelhaft. Unter dem Mikroskop sehen die Krystalle der beiden Salzpaare genau gleich aus, und auch das geübteste Auge ist kaum im Stande, einen Unterschied zu finden. Dasselbe ist übrigens der Fall mit den Baryumsalzen; ich habe imidodisulfonsaures Baryum dargestellt und vollkommene Formenähnlichkeit mit dem methandisulfonsauren Baryum gefunden.

Schon früher habe ich auf merkwürdige Fälle von Isomorphie bei organischen Körpern aufmerksam gemacht; so kann in Benzolderivaten die Hydroxylgruppe manchmal isomorph vertreten werden durch die Amidogruppe; die Baryumsalze der verschiedenen Dihydro- und Tetrahydro-Terephtalsäuren sind isomorph u. s. w.[2]) Es liegt hier nicht etwa das vor, was die Mineralogen Morphotropie nennen, wir haben zweifellos Isomorphie. Es folgt daraus, dass der Krystallograph bei Gutachten über die Einheitlichkeit einer Substanz oder die Identität mehrerer Körper die grösste Vorsicht anwenden muss. Würde bei einer Reaction z. B. einmal Imido- neben Methan-Disulfonsäure entstehen, so lieferten die Salze Mischkrystalle, und zwei chemisch völlig verschiedene Körper würden eine krystallographisch ganz homogene Mischung geben.

Auch von rein chemischem Standpunke aus sind derartige Formanalogien von grösstem Interesse. Sicherlich ist die Krystallform eine Function von der Form des Moleküls; und ich schliesse daraus, dass die räumliche Lagerung der Atome in der Imido- und Methan-Disulfonsäure eine sehr ähnliche sein muss.

Hrn. Dr. E. Uhlfelder, der bei Bearbeitung des chemischen Theiles mich auf das Eifrigste unterstützt hat, sage ich hiermit meinen besten Dank.

[1]) Zeitschrift für Krystallographie **14**, 62.
[2]) Zeitschrift für Krystallographie **19**, 357.

## 318. H. Metzner und D. Vorländer: Ueber das Vorkommen von Ketopentamethylen im Holzöl.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Mit Hülfe der Benzaldehydreaction kann das Ketopentamethylen leicht nachgewiesen werden, wie Vorländer und Hobohm[1]) gezeigt haben, und es ist seitdem eine grosse Anzahl von Holzölen mehrerer Fabriken, welche Buchenholz destilliren, auf den Gehalt an Keton geprüft worden. Nur sehr wenige Proben enthalten Ketopentamethylen, aber in recht beträchtlicher Menge, sodass man durch 3—4-maliges Destilliren leicht ein Oel herstellen kann, welches etwa 10 pCt. Keton enthält[2]). In den meisten Proben ist nicht eine Spur aufzufinden, obgleich die Oele den verschiedensten Theilen des Destillationsbetriebes entnommen waren. Wir glauben den Grund hierfür darin suchen zu müssen, dass die Rohproducte in fast allen Betrieben vor dem Rectificiren gasförmig durch Kalkmilch geleitet werden, wo das Keton sich zu hochsiedenden Körpern condensirt und verloren geht.

Gleichwohl muss das Ketopentamethylen als ein wesentliches Product der trocknen Destillation des Holzes angesehen werden. Aus welchen Verbindungen dasselbe hervorgeht, lässt sich schwer sagen; jedenfalls entsteht es nicht durch Ueberhitzung von Essigsäure oder von Ketonen, wie Aceton und Diäthylketon[3]).

Wir können nun von einer neuen Bildungsweise des Ketons berichten, welche mit der Frage nach dem Ursprung desselben in naher Beziehung zu stehen scheint. Wir fanden, dass das Keton sich bei der trocknen Destillation des bernsteinsauren Calciums bildet, und zwar in solcher Menge, dass schon das rohe Destillat nach einmaligem Fractioniren (Sdp. etwa 100—160°) mit Benzaldehyd und Natronlauge einen Niederschlag des in langen, gelben Nadeln krystallisirenden Dibenzalketopentamethylens liefert. Die Verbindung zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 187° und geht mit Brom in das früher beschriebene Tetrabromid über.

Die Bildung des Ketopentamethylens wird wohl in der Weise vor sich gehen, dass aus Bernsteinsäure zunächst Adipinsäure entsteht, indem der Rest der Bernsteinsäure, $CH_2 . CH_2 . COOH$, sich ver-

[1]) Diese Berichte **29**, 1840.

[2]) Harzöl, welches Huth und Richter in Halle a. S. durch trockne Destillation amerikanischen Colophoniums gewinnen, und der Nachlauf der Spiritusrectification waren frei von Ketopentamethylen.

[3]) Diese Berichte **29**, 1841.

doppelt, wie bei der Elektrolyse des Esterkaliumsalzes[1]). Aus adipinsaurem Calcium geht dann das Keton hervor[2]).

Das Destillat des Calciumsuccinats ist im Uebrigen ein kaum zu entwirrendes Gemisch[3]). Wir haben unsere Aufmerksamkeit noch auf einen Bestandtheil desselben gerichtet. Lässt man bei der Destillation die Gase hinter der ersten Vorlage einen langen, aufwärts gerichteten Kühler und dann mehrere mit Kältemischung umgebene Vorlagen passiren, so verdichtet sich hier eine leicht bewegliche, kaum gefärbte Flüssigkeit, deren Hauptmenge zwischen 20° und 40° siedet. Ihre Dämpfe färben den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv grün und sie verharzt sogleich in Berührung mit concentrirter Salzsäure. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass dieses Destillat Furan und vielleicht Homologe desselben enthält.

Von der Erwägung ausgehend, dass der noch unbekannte Succindialdehyd durch Wasserabspaltung in Furan übergehen könnte,

$$\begin{matrix} CH_2 . CHO \\ CH_2 . CHO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH : CH . OH \\ CH : CH . OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH : CH \\ CH : CH \end{matrix} \!\!> O,$$

haben wir versucht, die Ausbeuten an Furan dadurch zu vermehren, dass wir eine Mischung von bernsteinsaurem und ameisensaurem Calcium der Destillation unterwarfen. Das Resultat blieb aber das gleiche, wie beim Erhitzen ohne Zusatz des ameisensauren Salzes.

---

## 319. D. Vorländer und F. Wilcke: Dibenzaldiäthylketon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Bei Gelegenheit der Untersuchung des aus Benzaldehyd und Diäthylketon entstehenden Hydropyronderivats[4]),

$$CH_3 . CH . CO . CH . CH_3$$
$$C_6H_5 . CH . O . CH . C_6H_5,$$

wurde dasselbe in einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig aufgelöst, um ein Dibromid,

$$CH_3 . CH . CO . CH . CH_3$$
$$C_6H_5 . CHBr \quad CHBr . C_6H_5,$$

darzustellen. Die dunkelbraune Lösung blieb mehrere Wochen stehen

---

[1]) Crum-Brown und Walker, Ann. d. Chem. **261**, 107.
[2]) J. Wislicenus und Hentzschel, ebenda **275**, 312.
[3]) Feist, diese Berichte **28**, 738.
[4]) Diese Berichte **29**, 1352 und 1836.

und nun ergab sich, dass das Hydropyron zwar eine Veränderung erlitten hatte, aber die neue Verbindung enthielt keine Spur Brom [1]).

Wir haben jetzt gefunden, dass die Verbindung um 1 Molekül Wasser ärmer ist, als das Hydropyron, und dass in ihr wahrscheinlich das

Dibenzaldiäthylketon, $C_{19}H_{18}O$,

$$CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CO . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$$
$$C_6H_5 . CH \qquad CH . C_6H_5,$$

vorliegt, welches weder durch Destillation, noch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid aus dem Hydropyron zu gewinnen war.

Diese Beobachtung steht in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen, welche Petrenko-Kritschenko an seinen Hydropyronen [2]) gemacht hat.

Das Dibenzaldiäthylketon stellen wir in folgender Weise dar: Man löst 25 g Dimethyldiphenyltetrahydropyron in 100 ccm Eisessig, erhitzt zum Kochen und leitet etwa 2 Stunden trocknen Chlorwasserstoff durch die Lösung, welche dann abgekühlt und mit Chlorwasserstoff gesättigt 4 Tage stehen bleibt. Man giesst die Lösung in das 20-fache Volumen Wasser und kocht das ausfallende Reactionsproduct mit einer Mischung von Methylalkohol und Wasser (2 : 1) wiederholt aus. Dunkelbraunes Harz bleibt ungelöst, während die Verbindung $C_{19}H_{18}O$ beim Erkalten der methylalkoholischen, mit Wasser verdünnten Lösung auskrystallisirt. Erhalten 20 g.

Schmp. 122°; krystallisirt aus wasserhaltigem Methylalkohol in farblosen Tafeln oder Blättchen; sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in Petroläther. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist nicht gefärbt.

Analyse: Ber. C 87.0, H 6.9.
Gef. C 86.9, 86.4, 87.2, 87.0.
H 7.4, 7.1, 7.4, 6.9.

Mol.-Gewicht in Naphtalinlösung:
Ber. 262. Gef. 273, 262, 264.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung (50 ccm) mit 1 ccm rauchender Salzsäure bleibt das Hydropyron (5 g) unverändert. Schmp. 109°.

Analyse: Ber. C 81.4, H 7.1.
Gef. » 81.6, » 7.4.

*Das Dibenzaldiäthylketon nimmt Brom in einer Lösung von Chloroform nur langsam auf.* Nach 24-stündigem Stehen wird das

[1]) Hobohm, Dissert. 1897, S. 20.
[2]) Diese Berichte 30, 2801, und 31, 1508.

Lösungsmittel und das überschüssige Brom abgedunstet. Das Tetrabromid bleibt in Form schöner Tafeln zurück.

Schmp. nach vorhergehender Zersetzung gegen 180° unter Gasentwickelung; scheidet sich auf Zusatz von Methylalkohol zu einer Lösung in wenig Benzol in Form Rhomboëder-ähnlicher Krystalle aus; leicht löslich in Chloroform, weniger in Aether.

Analyse: Ber. C 39.2, H 3.1, Br 54.9.
Gef. » 38.9, 39.5, » 2.8, » 54.4.

Eine Hydroxylaminverbindung, $C_{19}H_{19}NO$, entsteht aus Benzaldiäthylketon und freiem Hydroxylamin in kochender, alkoholischer Lösung; sie krystallisirt aus Weingeist in Tafeln. Schmp. 157—159°.

Ber. C 82.3, H 6.9, N 5.0.
Gef. » 82.0, 82.1, 82.3, » 7.5, 7.0, 7.0, » 5.1, 5.2.

## 320. O. Doebner: Zur Kenntniss des Citrals.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Zum Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen habe ich vor einigen Jahren eine Reaction empfohlen[1]), welche darin besteht, dass das zu prüfende Oel mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung einige Stunden erhitzt wird, wobei in Anwesenheit eines Aldehyds, RCHO, die entsprechende α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6\begin{cases}N=C.R\\ C=CH\\ COOH\end{cases}$, sich krystallinisch ausscheidet.

Diese Reaction wurde zur Charakteristik einer grossen Zahl von Aldehyden, unter Anderem auch zum Nachweis des Citronellals, $C_{10}H_{18}O$, und Citrals, $C_{10}H_{16}O$, in ätherischen Oelen damals benutzt und ist inzwischen zu dem gleichen Zweck auch von anderen Fachgenossen mehrfach verwandt worden. Von den beiden genannten, den Terpenen nahestehenden, ungesättigten, aliphatischen Aldehyden hat namentlich das Citral wegen seiner hervorragenden Eigenschaften als Riechstoff und in Folge seiner von Tiemann und Krüger[2]) ausgeführten Umwandlung in das riechende Princip der Veilchen, das Jonon, ein bedeutendes Interesse sowohl für die Wissenschaft wie für die Technik gewonnen. Im Anschluss an meine früheren Versuche habe ich daher neuerdings wieder die erwähnte Reaction verwerthet, um eine grössere Zahl von ätherischen Oelen auf Citral

[1]) Doebner, diese Berichte 27, 352, 2020.
[2]) Tiemann und Krüger, diese Berichte 26, 2691.

zu prüfen und auch annähernd quantitativ den Citralgehalt der betreffenden Oele zu bestimmen. Es wurde in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen, die auf anderem Wege, namentlich von Schimmel & Co.[1]) erzielt wurden, festgestellt, dass bei Weitem am reichsten an Citral das Lemongrasöl von Andropogon citratus ist, welches etwa 80—82 pCt. enthält, dass ferner der Citralgehalt des Citronenöls[2]) — von Citrus limonum — 7—8 pCt. beträgt, dass dagegen die sämmtlichen, übrigen, citralhaltigen Oele nur ganz unerhebliche Mengen dieses Aldehyds enthalten. In den citralhaltigen Oelen von reicherem Gehalt scheidet sich beim Digeriren mit Brenztraubensäure und $\beta$-Naphtylamin in alkoholischer Lösung alsbald die charakteristische, bei 197° schmelzende Citryl-$\beta$-naphtocinchoninsäure in gelben Blättern aus:

$$\underset{\text{Citral}}{C_9H_{15}.CHO} + CH_3.CO.COOH + C_{10}H_7.NH_2$$

$$= C_{10}H_6\begin{cases} N=C.C_9H_{15} \\ C=CH \\ COOH \end{cases} + 2\,H_2O + H_2.$$

$\alpha$-Citryl-$\beta$-naphtocinchoninsäure.

In den citralarmen Oelen scheidet sich, neben wenig Citryl-$\beta$-naphtocinchoninsäure, als Hauptproduct die aus Brenztraubensäure und $\beta$-Naphtylamin allein entstehende $\alpha$-Methyl-$\beta$-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6\begin{cases} N=C.CH_3 \\ C=CH \\ COOH \end{cases}$, aus, welche bei 310° schmilzt und in Alkohol weit schwieriger als erstere löslich ist. Sind neben Citral noch andere Aldehyde zugegen, dann bilden sich gleichzeitig die von letzteren abstammenden $\alpha$-Alkyl-$\beta$-naphtocinchoninsäuren. So konnte bereits früher nach dieser Methode das Vorkommen des Citronellals[3]) neben Citral im Citronenöl in Form der bei 225° schmelzenden Citronellal-$\beta$-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6\begin{cases} N=C.C_9H_{17} \\ C=CH \\ COOH \end{cases}$, nachgewiesen werden.

Citral ist bisher nur in einer optisch inactiven Modification bekannt; nach meinen früheren Versuchen lässt sich mit Bestimmtheit erwarten, dass dem Citral isomere Aldehyde auch verschiedene Alkyl-$\beta$-naphtocinchoninsäuren liefern müssen. Es war von ganz besonderem Interesse, das aldehydreiche Lemongrasöl auf andere und ev.

[1]) Schimmel & Co., Bericht, April 1896, S. 28.
[2]) Ebendaselbst, October 1896, S. 99.
[3]) Doebner, diese Berichte **27**, 2026.

dem Citral isomere — structurisomere oder stereoisomere — Aldehyde zu prüfen. Die nachfolgend beschriebenen Versuche zeigen, dass Lemongrasöl bei Behandlung mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin fast ausschliesslich die bekannte, bei 197° schmelzende Citryl-β-naphtocinchoninsäure liefert. Es geht daraus hervor, dass Lemongrasöl ausser Citral weder einen dem letzteren isomeren, noch einen anderen Aldehyd in grösserer Menge enthält. Da das Citral optisch inactiv ist, so muss die optische Activität — Linksdrehung — des Lemongrasöls mithin von anderen, nicht aldehydartigen Substanzen, Terpenen oder anderen Verbindungen herrühren.

Wenn nun aber das Citral der einzige, in grösserer Menge im Lemongrasöl enthaltene Aldehyd ist, so ergiebt sich daraus die Schlussfolgerung, dass durch Condensation mit Aceton und alkalisch reagirenden Mitteln — nach der Claisen'schen Reaction — aus Lemongrasöl dasselbe Pseudojonon, $C_9H_{15}.CH=CH.CO.CH_3$, und daraus durch weitere Behandlung mit Säuren dasselbe Jonon, $C_{13}H_{20}O$, wie aus reinem Citral entstehen muss. Mit dieser Schlussfolgerung im Einklang steht die Angabe von Tiemann[1]), dass aus Lemongrasöl durch directe Condensation mit Aceton ein sehr reines Pseudojonon entsteht. Nicht im Einklang damit steht dagegen die Angabe eines englischen Patents, über welches in der Chemiker-Zeitung[2]) berichtet wird, nach welcher aus Lemongrasöl und Aceton durch Erwärmen mit Alkohol und Chlorkalklösung ein anderes Product als Pseudojonon entstehen soll, welches bei Behandlung mit Natriumbisulfat nicht in Jonon, sondern in ein oder mehrere andere Ketone, $C_{13}H_{20}O$, übergehen soll. Diese Angabe ist um so auffallender, als Lemongrasöl, wie oben erwähnt, nach meinen Versuchen zu etwa 80 pCt. aus Citral besteht, und der Einwirkung des Acetons im Wesentlichen unter den gleichen Bedingungen — Behandlung mit dem alkalischen Chlorkalk, dann mit dem sauren Agens — saures schwefelsaures Natrium — unterworfen wird wie bei dem bekannten Verfahren der Umwandlung des Citrals in Pseudojonon und Jonon. Wenn die erwähnte Angabe sich als richtig erwiese, so würde daraus hervorgehen, entweder dass trotz der davon abweichenden Beobachtungen, welche von Tiemann einerseits, von

[1]) Tiemann, diese Berichte 31, 823.

[2]) Chemiker-Zeitung 1898, S. 339. Fritzsche & Co., Engl. Pat. No. 26350. Der Bericht der Chemiker-Zeitung enthält die irrthümliche Angabe, dass Chlorcalcium zur Condensation des Lemongrasöls mit Aceton diene, während die englische Patentschrift wässrige Chlorkalklösung (Chloride of lime) vorschreibt. Aehnliche Angaben, nur in Einzelheiten abweichend, enthält das amerikanische Patent No. 601193 und das französische Patent No. 260319.

mir andererseits nach verschiedenen Methoden gemacht wurden, im Lemongrasöl mehrere isomere Citrale enthalten sind, oder aber, dass die Chlorkalklösung auf dasselbe Citral und Aceton eine andere Wirkung als andere alkalische Agentien ausübt und in Folge dessen die Bildung anderer Producte veranlasst.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche angestellt. Es wurde das aus Lemongrasöl nach dem Chlorkalkverfahren dargestellte Pseudoketon mit dem Pseudojonon, ferner das aus ersterem durch Behandlung mit Natriumbisulfat gewonnene Veilchenketon mit dem Jonon aus Citral genau verglichen und es konnte ihre Identität in beiden Fällen festgestellt werden.

### Ueber α-Citryl-β-naphtocinchoninsäure aus Citral und aus Lemongrasöl.

Um den Gehalt des Lemongrasöls an Citral annähernd festzustellen, wurden zunächst 40 g Citral mit 24 g Brenztraubensäure und 40 g β-Naphtylamin, gelöst in 200 ccm absolutem Alkohol, 3 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. Aus der erkalteten Mischung hatten sich 40 g reiner α-Citryl-β-naphtocinchoninsäure vom Schmp. 197° abgeschieden, also 100 pCt. des angewandten Citrals. Aus der Mutterlauge schied sich nach dem Eindampfen noch etwa 4 g eines Säuregemisches ab, welches zwischen 140—160° schmolz, indess beim mehrmaligen Umkrystallisiren aus Weingeist seinen Schmelzpunkt erheblich änderte, so zwar, dass neben etwas Citrylnaphtocinchoninsäure (Schmp. 197°) eine Säure vom Schmelzpunkt (225°) und der Zusammensetzung der Citronellal-β-naphtocinchoninsäure isolirt werden konnte, sowie geringe Mengen einer höher schmelzenden Säure, welche einer Analyse zu Folge mit der Citryl-β-naphtocinchoninsäure isomer zu sein scheint. Nach diesen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen enthält selbst das durch das Bisulfit gereinigte Citral noch Spuren von Citronellal, vielleicht auch von einem isomeren Citral beigemengt.

Es wurden sodann 40 g Lemongrasöl in derselben Weise mit 40 g β-Naphtylamin und 24 g Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung digerirt; dieselben lieferten 32 g reine Citryl-β-naphtocinchoninsäure; aus der Mutterlauge wurden etwa 3 g eines Säuregemisches vom Schmelzpunkt 240—260° wie aus Citral erhalten. Es kann dies nicht überraschen, da das Citral ausschliesslich aus dem Lemongrasöl, welches bei weitem den reichsten Citralgehalt besitzt, im Grossen dargestellt wird. Wenn man die Ausbeute an Citryl-β-naphtocinchoninsäure aus Lemongrasöl mit derjenigen aus Citral vergleicht, so ergiebt sich daraus ein Gehalt des Lemongrasöls von etwa 82 pCt. Citral. — Die Anwesenheit eines isomeren Aldehyds in irgend erheblicher Menge im Lemongrasöl ist durch die vorstehenden Versuche entschieden ausgeschlossen. Dasselbe enthält höchstens Spuren eines

isomeren Citrals, sowie auch von Citronellal, die, wie erwähnt, auch dem Citral beigemengt sind.

### Ueber Pseudojonon aus Citral und aus Lemongrasöl.

Das Pseudojonon wurde nach dem bekannten Verfahren aus Citral und Aceton durch Schütteln mit der als besonders geeignet empfohlenen Lösung von Baryumhydroxyd[1]) dargestellt. Das so erhaltene Roh-Pseudojonon siedete unter 25 mm Druck zwischen 160 und 175°. Es wurde durch Kochen mit einer gesättigten Natriumbisulfitlösung, Trennen der nicht damit in Reaction getretenen Theile durch Aether, Abscheidung des Pseudojonons aus der Bisulfitverbindung durch Kalilauge und Fractioniren des Letzteren in reines Pseudojonon übergeführt. Dasselbe siedete bei 22 mm zwischen 158 und 164° und zeigte das specifische Gewicht 0.900 bei 18°. Mit essigsaurem Semicarbazid behandelt, lieferte es ein bei 142° schmelzendes Semicarbazon.

Zum Vergleich wurde nach dem Chlorkalkverfahren Lemongrasöl mit Aceton, Alkohol, einer gesättigten Chlorkalklösung und wenig Cobaltnitrat genau nach Vorschrift[2]) einen Tag im Wasserbad gekocht, der unveränderte Theil des Alkohols und Acetons nebst den anderen leicht flüchtigen Bestandtheilen der Mischung abdestillirt, das im Rückstand befindliche Oel gesammelt und im Vacuum destillirt. Es zeigte das Rohproduct bei 20 mm Druck den Sdp. 140—170°. Nach der Reinigung mit Natriumbisulfit wurden aus 70 g Rohproduct 45 g eines Oeles erhalten, welches unter 22 mm Druck bei 157—163° überging, und bei 18° das specifische Gewicht 0.901 zeigte. Dasselbe ergab ein Semicarbazon, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 139—140° schmolz. Das gereinigte Keton erwies sich demnach im Siedepunkt, Volumgewicht und Schmelzpunkt des Semicarbazons als identisch mit dem nach dem alten Verfahren mittels alkalischer Agentien dargestellten Pseudojonon. Es unterschied sich davon nur durch seine optische Activität.

Die Beobachtung, dass Chlorkalklösung, vermischt mit wenig Cobaltnitrat, wenn sie zu dem Gemenge von Lemongrasöl, Alkohol und Aceton gesetzt wird, sofort reagirt und schon nach wenigen Secunden keinen Chlorkalk mehr enthält — aus Jodkalium und Salzsäure kein Jod abscheidet und Lakmuspapier nicht entfärbt —, statt dessen aber in erheblicher Menge Calciumhydroxyd enthält, gab Veranlassung, zur Aufklärung dieser Reaction noch einige weitere Versuche anzustellen.

Lemongrasöl, Alkohol und Aceton wurden in den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen mit der Chlorkalklösung und wenig Cobaltnitrat

---

[1]) Tiemann und Krüger, diese Berichte 26, 2692.

[2]) Englisches Patent Nr. 26350.

versetzt, dann nach wenigen Minuten, nachdem die Bildung von Calciumhydroxyd und das Verschwinden des Chlorkalks festgestellt worden war, mit Essigsäure neutralisirt und der Alkohol, das Aceton und andere flüchtige Substanzen durch einen leichten Dampfstrom abgetrieben. In dem Destillat konnten mittels der Isonitrilreaction reichliche Mengen Chloroform nachgewiesen werden, gebildet durch die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol und das Aceton. Aus dem nicht überdestillirten Theil wurde ein Oel, 95 pCt. vom angewandten Lemongrasöl wieder gewonnen, welches alle Eigenschaften des unveränderten Lemongrasöls zeigte, keine dem Siedepunkt des Pseudojonons (155—165° bei 20 mm Druck) entsprechenden Theile enthielt, und von welchem 20 g, mit $\beta$-Naphtylamin und Brenztraubensäure behandelt, 17 g der Citryl-$\beta$-naphtocinchoninsäure lieferten, entsprechend der aus dem gleichen Gewicht Lemongrasöl erhaltenen Menge.

Der beschriebene Versuch zeigt, dass bei dem Chlorkalkverfahren der Chlorkalk in Folge der gleichzeitig oxydirenden und chlorirenden Wirkung auf den Alkohol und wohl auch auf einen Theil des Acetons schon nach wenigen Augenblicken sich zersetzt zu Chlorcalcium und Calciumhydroxyd, ferner, dass in diesem Stadium Pseudojonon überhaupt noch nicht gebildet, das Lemongrasöl noch unverändert ist. Erst durch die darauf folgende, längere Digestion in der Wärme findet unter dem Einfluss des Calciumhydroxyds die Condensation des im Lemongrasöl enthaltenen Citrals mit dem Aceton zu Pseudojonon statt, im Sinne der Claisen'schen Reaction. Nicht der Chlorkalk ist also das condensirende Agens, sondern das Calciumhydroxyd.

### Ueber Jonon aus Citral und aus Lemongrasöl.

Behufs eines genaueren Vergleichs des nach dem Chlorkalkverfahren gewonnenen Veilchenketons mit dem Jonon wurden beide Substanzen nach den entsprechenden Vorschriften dargestellt. Das mittels Chlorkalk dargestellte Pseudoketon wurde mit einer 25-procentigen Lösung von Natriumbisulfat, dargestellt durch Mischen von je 1 Mol. Schwefelsäure und Natriumhydroxyd, 160 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Oel im Dampfstrom abdestillirt und im Vacuum fractionirt. Die so gewonnene Hauptfraction siedete bei 24 mm Druck zwischen 144 und 154°, nach nochmaliger Destillation bei 138—150° unter 21 mm Druck. Zur Entfernung etwa noch vorhandenen Pseudoketons und etwaiger Polymerisationsproducte wurde sie mit etwas alkoholischer Kalilauge $^1/_2$ Stunde erwärmt und das so gereinigte Oel mit Dampf übergetrieben. Dasselbe zeigte dann bei 22 mm Druck den Sdp. 138—148° und bei 18° das specifische Gewicht von 0.945.

Es wurde andererseits das aus Citral nach dem alten Verfahren dargestellte Pseudojonon ebenfalls unter denselben Bedingungen mit

dem Gemisch von Schwefelsäure und Natriumhydroxyd — anstatt der von Tiemann und Krüger angewandten Schwefelsäure — 160 Stunden lang digerirt. Das rohe Jonon zeigte bei 21 mm Druck den Sdp. 135—145° und das specifische Gewicht von 0.946 bei 18°. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kalihydrat und nochmalige Destillation im Vacuum gereinigt, ging es unter 22 mm Druck bei 138—148° über und hatte das specifische Gewicht 0.943 bei 18°. Käufliches, technisch reines Jonon zeigte dagegen unter 22 mm Druck die Siedetemperatur 143—148° und das specifische Gewicht 0.941 bei 18°.

Wie sich aus vorstehenden Daten ergiebt, zeigen das nach dem Chlorkalkverfahren dargestellte Veilchenketon und Jonon nach gleichmässiger Reinigung sowohl im Siedepunkt wie im specifischen Gewicht völlige Uebereinstimmung.

Wie oben erwähnt, besteht nach neueren Untersuchungen Tiemann's[1]) das käufliche Jonon aus zwei stereoisomeren Modificationen, dem $\beta$-Jonon vom Sdp. 127—128.5° unter 10 mm Druck und dem $\alpha$-Jonon vom Sdp. 123—124° unter 11 mm Druck, von welchen das Letztere am besten durch sein bei 142—143° schmelzendes *p*-Bromphenylhydrazon, das Erstere durch ein bei 148—149° schmelzendes Semicarbazon charakterisirt wird. Zur weiteren Bestätigung des Nachweises der Identität der nach den beiden in Betracht kommenden Verfahren hergestellten Pseudoketone und Jonone wurden diese Kennzeichen verwerthet.

Das aus Lemongrasöl nach dem Chlorkalkverfahren gewonnene rohe Veilchenöl (Sdp. 138—150° bei 21 mm) wurde mit der Lösung einer gleichen Menge *p*-Bromphenylhydrazin in 5 Theilen Eisessig zusammengemischt. Nach $^1/_2$ Stunde erstarrte die Masse krystallinisch. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Eisessig, dann mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Die Verbindung wurde so in farblosen Blättchen erhalten, welche bei 135° zu erweichen begannen und bei 141—142° schmolzen, in Uebereinstimmung mit dem von Tiemann[2]) angegebenen Schmelzpunkt des $\alpha$-Jonon-*p*-Bromphenylhydrazons.

Analyse:

0.3146 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 759 mm).

0.3447 g Sbst.: 23.9 ccm N (20.5°, 761 mm).

$C_{13}H_{20}:N.NH.C_6H_4Br$. Ber. N 7.75.

Gef. » 7.84, 7.98.

Gleichzeitig wurde das nach dem alten Verfahren aus Citral hergestellte Jonon in derselben Weise mit *p*-Bromphenylhydrazin behan-

[1]) Tiemann, diese Berichte 31, 867.

[2]) Diese Berichte 31, 877.

delt. Dasselbe lieferte eine Verbindung von genau derselben Krystallform, welche ebenfalls bei 135° zu sintern begann und bei 141—143° schmolz.

Hierdurch ist das α-Jonon in dem aus Lemongrasöl mittels Chlorkalk hergestellten Veilchenketon nachgewiesen.

Das β-Jonon wurde, um sein Semicarbazon als diagnostisches Hülfsmittel benutzen zu können, zunächst genau nach der Vorschrift von Tiemann[1]) aus Pseudojonon durch langsames Eintragen in die 3—4-fache Menge concentrirter Schwefelsäure unter guter Kühlung und weitere Behandlung dargestellt, und hierauf in das Semicarbazon übergeführt, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, Blättchen, die sich an der Luft allmählich gelb färben, bildet, und deren Schmelzpunkt bei 147° beobachtet wurde (nach Tiemann 148—149°).

Es wurde sodann das nach dem Chlorkalkverfahren aus Lemongrasöl dargestellte Pseudoketon nach demselben Verfahren tropfenweise in die dreifache Menge concentrirter Schwefelsäure unter Eiskühlung eingetragen, dann bei etwa 30° ½ Stunde sich selbst überlassen, die flüchtigen Theile durch einen Dampfstrom übergetrieben und mit Aether aus dem Destillat ausgezogen. Der Aetherrückstand, mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung versetzt, wurde nach einigen Stunden mit Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt. Die nach etwa zwei Tagen ausgeschiedenen Krystalle, mehrfach aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, waren tafelförmig wohl ausgebildet, und zeigten den Schmp. 146—148° in Uebereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des β-Jonon-Semicarbazons; die Analyse bestätigte die Identität.

0.2074 g Sbst.: 30.0 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.95.

Mithin verhält sich das aus Lemongrasöl mittels Chlorkalk dargestellte Pseudoketon auch bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte wie Pseudojonon, indem es in β-Jonon vorzugsweise übergeht.

Die mitgetheilten Versuche beweisen in unzweifelhafter Weise, dass sowohl das durch Einwirkung von Chlorkalk auf Lemongrasöl und Aceton in alkoholischer Lösung dargestellte Pseudoketon mit Pseudojonon, wie auch das aus jenem durch Invertirung mit Natriumbisulfatlösung gewonnene Veilchenketon mit Jonon in allen wesentlichen Punkten identisch sind. Sie unterscheiden sich von den aus dem optisch inactiven Citral und Aceton gewonnenen Ketonen nur durch ihre optische Activität, welche von den ausser Citral in einer Menge von etwa 18 pCt. im Lemongrasöl enthaltenen optisch activen Ter-

[1]) Diese Berichte 31, 870.

penen und anderen, nicht aldehydartigen Substanzen herrührt, die sich dem aus Lemongrasöl gewonnenen Pseudojonon und Jonon beimischen. Die Angabe des oben erwähnten englischen Patentes[1]), dass das künstliche Veilchenöl kein Jonon enthalte, sondern von letzterem wesentlich verschieden sei, muss demnach als unzutreffend bezeichnet werden. Dieser Identitätsnachweis bestätigt ferner die Richtigkeit der von mir aus dem Ergebniss der Anwendung der $\beta$-Naphtylamin-Brenztraubensäure-Reaction auf das Lemongrasöl gezogenen Schlussfolgerung, dass das inactive Citral der einzige in grösserer Menge und zwar in einer Menge von 80—82 pCt. im Lemongrasöl enthaltene Aldehyd sei. Die Zweifel, welche den Anlass zu vorstehenden Versuchen gaben, sind mithin völlig beseitigt.

---

## 321. Paul Rabe: Synthese des Phenanthrens und hydrirter Phenanthrenderivate aus $\alpha$-Naphtoësäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Durch die Arbeiten von Claisen[2]), Michael[3]), Auwers[4]), Bredt[5]), Stollé[6]), Knoevenagel[7]) und Vorlaender[8]) ist gezeigt worden, dass sich Malonsäureester wie Acetessigester an $\alpha\beta$-ungesättigte Säureester, Ketone oder Ketonsäureester zu addiren vermag.

Auf dieses Additionsvermögen sind bisher nur Körper untersucht worden, welche die doppelte Bindung in einer offenen Kohlenstoffkette enthalten. Ich habe die Untersuchung ausgedehnt auf entsprechend constituirte alicyclische Verbindungen mit einer doppelten Bindung in der geschlossenen Kohlenstoffkette.

---

[1]) Engl. Patent Nr. 26350.

[2]) Journ. für prakt. Chem. **35**, 413 (s. a. Komnenos, Ann. d. Chem. **218**, 161).

[3]) Journ. für prakt. Chem. **35**, 349; **43**, 390; **45**, 55; **49**, 20, und diese Berichte **27**, 2126.

[4]) Diese Berichte **24**, 307, und **28**, 1130.

[5]) Diese Berichte **24**, 603.

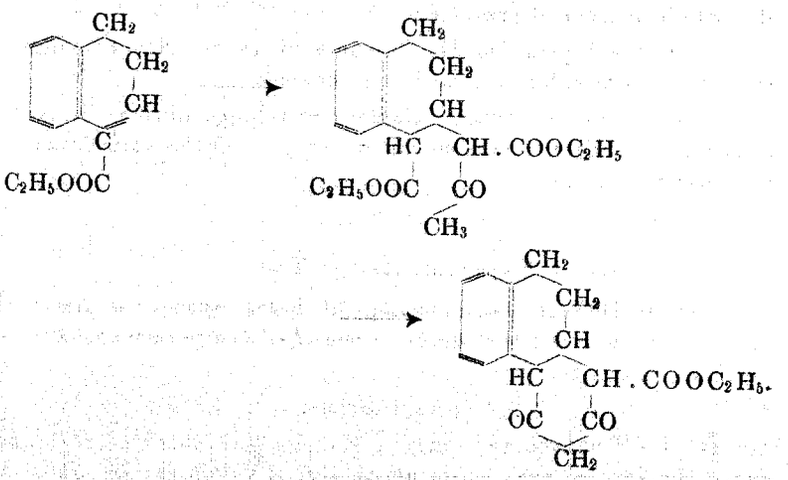
[6]) Dissertation Bonn 1893.

[7]) Diese Berichte **26**, 1085; **27**, 2337, und **29**, 172; Ann. d. Chem. **281**, 25.

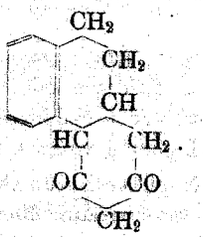
[8]) Diese Berichte **27**, 2053, und Ann. d. Chem. **294**, 253.

Zunächst soll über das Studium der Einwirkung von Acetessigester auf $\Delta^1$-Dihydro-$\alpha$-naphtoësäureester Mittheilung gemacht werden.

Kocht man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Natriumacetessigester und 1 Molekül $\Delta^1$-Dihydro-$\alpha$-naphtoësäureester, so lagert sich im ersten Stadium der Reaction der Acetessigester an die doppelte Bindung des $\Delta^1$-Dihydro-$\alpha$-naphtoësäureesters an unter Bildung eines $\delta$-Ketonsäureesters. Aber unter dem condensirenden Einflusse des Natriumäthylates tritt, wie es nach den Untersuchungen von Knoevenagel und von Vorlaender nicht anders erwartet werden konnte, Ringschliessung ein zu dem 1,3-Diketo-octohydrophenanthrencarbonsäureester:



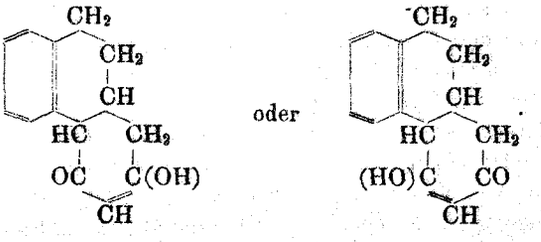
Aus diesem Carbonsäureester erhält man durch Eliminirung der Carboxäthylgruppe leicht das 1,3-Diketo-octohydrophenanthren:



Das Diketo-octohydrophenanthren zeigt die charakteristischen Eigenschaften der von Merling[1]) und von Vorlaender[2]) untersuchten Dihydroresorcine. Es ist eine starke einbasische Säure.

[1]) Ann. d. Chem. 278, 20. [2]) loc. cit.

Deshalb ist es vielleicht besser aufzufassen, als ein ungesättigtes Oxyketon der Formel:




Es gelingt leicht, diese Verbindung durch Zinkstaubdestillation in das Phenanthren überzuführen.

Es lässt sich demnach das Phenanthren aus dem Naphtalin durch eine Reihe durchsichtiger Reactionen aufbauen:

Naphtalin → α-Naphtalinsulfosäure → α-Naphtonitril → α-Naphtoësäure → $\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäure → 1,3-Diketo-octohydrophenanthren → Phenanthren.

---

## Experimenteller Theil.

Der $\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäureäthylester wurde aus der von v. Baeyer und Schoder beschriebenen $\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäure[1]) bereitet.

### *α-Naphtoësäure.*

Die α-Naphtoësäure erhielten Bamberger und Philip[2]) aus dem α-Naphtonitril nach einem umständlichen Verfahren: sie erhitzten das Nitril mit alkoholischer Natronlösung im Rohr auf 160°. Schoder behielt diese Darstellungsweise bei, da er beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure und Eisessig keine günstige Ausbeute erzielen konnte[3]).

Aber die von Besemfelder[4]) zur Verseifung des β-Naphtonitrils gegebene Vorschrift, Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Eisessig, lässt sich auf das α-Naphtonitril übertragen, sodass die α-Naphtoësäure leicht und glatt gewonnen werden kann.

So wurden 100 g α-Naphtonitril durch 12-stündiges Erhitzen im Oelbade quantitativ in α-Naphtoësäure übergeführt.

---

[1]) Ann. d. Chem. **266**, 176. Schoder, Dissert. Würzburg 1890.
[2]) Diese Berichte **20**, 242.
[3]) Dissert. Würzburg 1890, Seite 7.
[4]) v. Baeyer und Besemfelder, Ann. d. Chem. **266**, 187, und Besemfelder, Dissert. Stuttgart 1890.

*$\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäure.*

Aus der α-Naphtoësäure erhielten v. Baeyer und Schoder durch Reduction mit Natriumamalgam in der Kälte unter geeigneten Bedingungen die labile $\Delta^2$-Dihydro-α-naphtoësäure. Dieselbe lagerten sie durch Kochen mit 20-procentiger Natronlauge in die stabile $\Delta^1$-Dihydrosäure um.

Zur Darstellung der entsprechenden $\Delta^1$-Dihydro-β-naphtoësäure reducirten v. Baeyer und Besemfelder die β-Naphtoësäure mit Natriumamalgam direct in der Wärme. Sie erhielten hierbei bis zu 65 pCt. der stabilen $\Delta^1$-Dihydro-β-naphtoësäure, neben labiler $\Delta^2$-Dihydrosäure und Tetrahydrosäure.

Es schien mir deshalb folgendes Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen von $\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäure zweckmässig.

10 g α-Naphtoësäure, in 100 g 10-procentiger Natronlauge gelöst, wurden in einer Schale auf dem Wasserbade mit 250 g Natriumamalgam (3 pCt.) reducirt.

Auf diese Weise wurden 100 g α-Naphtoësäure in zehn Portionen verarbeitet. Aus der alkalischen Lösung der vereinigten zehn Portionen schied verdünnte Schwefelsäure ein bald erstarrendes Oel ab. Das so erhaltene Reductionsproduct wurde in 50-procentigem heissem Alkohol gelöst. Es krystallisirten 50 g $\Delta^1$-Dihydrosäure vom Schmp. 110—120°[1]) aus.

Aus der Mutterlauge schieden sich nach dem Abtreiben des Alkohols 50 g eines nur schwer erstarrenden Oeles ab. Diese 50 g wurden mit 500 g 20-procentiger Natronlauge 10 Stunden im Oelbade erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschah in der oben geschilderten Weise. — So konnten noch 10 g $\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäure vom Schmp. ca. 110° erhalten werden. Der Rest bestand aus der labilen $\Delta^2$-Dihydronaphtoësäure.

Demnach konnten aus 100 g α-Naphtoësäure 60 g rohe $\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäure gewonnen werden.

*$\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäureäthylester.*

Die $\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäure esterificirte ich nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier[2]). Aus 50 g Säure wurden 50 g reiner Ester erhalten.

Der $\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäureäthylester, eine wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Geruche, siedet bei 305—306° bei 748 mm Druck (F. g. i. D.).

---

[1]) Nach v. Baeyer und Schoder schmilzt die rohe Säure bei 115°, die aus Essigester umkrystallisirte bei 125°.

[2]) Diese Berichte 28, 3252.

0.2505 g Sbst.: 0.7048 g $CO_2$, 0.1545 g $H_2O$.

$C_{13}H_{14}O_2$. Ber. C 77.23, H 6.93.

Gef. » 76.74, » 6.85.

*Condensation von $\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäureäthylester mit Acetessigester.*

40.4 g $\Delta^1$-Dihydro-α-naphtoësäureester wurden mit einer Auflösung von 4.6 g Natrium in 160 ccm absolutem Alkohol und 26 g Acetessigester 48 Stunden erhitzt. Das nach Essigester riechende Reactionsproduct wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur eintretenden sauren Reaction versetzt und das ausgeschiedene Oel durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Die ausgeätherte Lösung wurde nunmehr mit Schwefelsäure stark sauer gemacht. Durch Aether konnten 19.6 g eines dickflüssigen Oeles isolirt werden. Dieses Oel enthielt, wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, etwa 60 pCt. *Diketo-octohydrophenanthrencarbonsäureester.* Da es bei der Destillation sich zersetzte und nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, wurde es direct auf Diketo-octohydrophenanthren verarbeitet.

*1.3-Diketo-octohydrophenanthren.*

10 g des ungereinigten Diketo-octohydrophenanthrencarbonsäureesters wurden mit 30 g Kalilauge (1 : 2) und 100 ccm Alkohol 3 Stunden erhitzt. Die mit Wasser verdünnte Reactionsmasse wurde mit Aether ausgeschüttelt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Nun wurde mit Schwefelsäure stark sauer gemacht und das ausgeschiedene Oel mit Aether gesammelt. Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterliess, bei ca. 50—60° eingedampft, 9 g eines dicken Oeles, das der Hauptsache nach wohl aus der *Diketo-octohydrophenanthrencarbonsäure* bestand.

Das Oel gab im siedenden Wasserbade unter Aufschäumen Kohlensäure[1]) ab und ging in eine feste Masse (7 g) über, aus der durch Anreiben mit Aether 4.3 g schmutzig-weisses *Diketo-octohydrophenanthren* gewonnen wurden.

Demnach konnte ich aus 100 g α-Naphtoësäure 12.5 g Diketo-octohydrophenanthren erhalten; das entspricht einer Ausbeute von 10 pCt. der Theorie.

Das Diketo-octohydrophenanthren krystallisirt man zweckmässig aus wenig heissem Xylol um, aus dem es in kleinen, sehr gut ausgebildeten Krystallen (sechsseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden) herauskommt.

0.1586 g Sbst.: 0.4552 g $CO_2$, 0.0987 g $H_2O$.

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. » 78.28, » 6.91.

Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol.

[1]) Durch Barytwasser nachgewiesen.

Alkohol 16.65 g. 0.1904 g Sbst. lieferten eine Siedepunktserhöhung von 0.061°, 0.3352 g Sbst. von 0.103°.

Ber. 214. Gef. 215.6, 224.8.

Das Diketo-octohydrophenanthren schmilzt bei ca. 160° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Ligroin, löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in warmem Xylol.

In seinem chemischen Verhalten gleicht das Phenanthrenderivat den von Merling und Vorlaender untersuchten Dihydroresorcinen. Es ist eine einbasische Säure, die Lakmus röthet, sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwickelung löst und sich mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator austitriren lässt.

0.1635 g Sbst., in Alkohol gelöst, brauchten

7.5 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH statt berechnet 7.64 ccm.

Die *Salze* der Verbindung sind in Wasser sehr leicht löslich. Näher untersucht wurde nur das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_{13}O_2)_2Ba$. Es wurde aus der Diketoverbindung und der äquivalenten Menge Barythydrat erhalten. Seine wässrige Lösung hinterliess beim Eindunsten im Vacuum über Schwefelsäure wie beim Eindampfen in einer Platinschale ein gelblich gefärbtes, dickes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrte.

0.2016 g Sbst., bei 130° getrocknet: 0.0824 g $BaSO_4$.

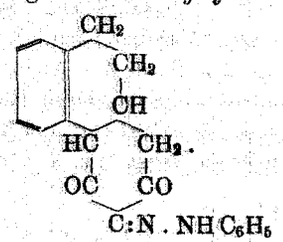
$(C_{14}H_{13}O_2)_2Ba$. Ber. Ba 24.33.

Gef. » 24.04.

Die Salze dieses Phenanthrenderivates leiten sich wohl zweifellos von einer der beiden oben angeführten Enolformen ab. Dagegen bleibt es zweifelhaft, ob die freie Verbindung vom Schmp. 160° eine Keto- oder Enol-Form darstellt.

Das Diketo-octohydrophenanthren giebt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung, im Gegensatz zu den von Merling und Vorlaender beschriebenen Dihydroresorcinen. Es reducirt beim Kochen Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Mit *Diazobenzolchlorid* erhält man aus dem Diketo-octohydrophenanthren leicht und glatt das *Phenylhydrazon:*



Es krystallisirt aus Alkohol in orange gefärbten, kugelförmigen Krystallaggregaten vom Schmp. 156°. Es löst sich schwer in verdünnten Alkalien und verdünnten Mineralsäuren.

0.1919 g Sbst.: 14.8 ccm N (750 mm, 22°).

$C_{20}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 8.81.
Gef. » 8.62.

*Umwandlung des Diketo-octohydrophenanthrens in Phenanthren.*

Bei der Zinkstaubdestillation wird die Diketoverbindung zum Phenanthren reducirt. Dasselbe konnte leicht und mit aller Sicherheit durch Ueberführung in Phenanthrenchinon identificirt werden.

3 g des Diketo-octohydrophenanthrens lieferten bei der Zinkstaubdestillation 1.1 g eines nicht erstarrenden Destillationsproductes. Nach der Vorschrift von Graebe[1]) wurde mit Chromsäure und Eisessig oxydirt und das entstandene Phenanthrenchinon durch die Natriumbisulfitverbindung hindurch gereinigt. So konnten 0.25 g Phenanthrenchinon erhalten werden, das aus Alkohol in den charakteristischen Nadeln vom Schmp. 200° krystallisirte, in Nadeln sublimirte und die Laubenheimer'sche Reaction lieferte.

---

## 322. P. Duden und A. E. Macintyre: Ueber das Amidoborneol.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

In dem letzterschienenen Heft der »Berichte« veröffentlichten P. Konowalow und W. Ischewsky[2]) eine Mittheilung über das Amidomenthon und die daraus durch Reduction mit Natrium entstehende Alkoholbase, das Amidomenthol. Diese Mittheilung veranlasst uns, kurz eine ähnliche Alkoholbase zu beschreiben, die wir gelegentlich synthetischer Versuche in der Terpen- und Campher-Gruppe dargestellt haben. Da diese Versuche, welche die Gewinnung verschiedener cyclischer Basen aus Verbindungen der Terpen- und Campher-Gruppe zum Gegenstand haben, in nächster Zeit in den Annalen erscheinen sollen, beschränken wir uns hier auf die Charakterisirung der den Verbindungen Konowalow's und Ischewsky's nahestehenden Base, des Amidoborneols.

Wird der aus Isonitrosocampher durch Reduction mit Zinkstaub entstehende Amidocampher, den Claisen und Manasse[3]) vor einigen Jahren eingehend beschrieben haben, in siedender alkoholischer Lö-

[1]) Ann. d. Chem. **167**, 140.
[2]) Diese Berichte **31**, 1478. [3]) Ann. d. Chem. **274**, 90.

sung mit überschüssigem Natrium behandelt, so nimmt er glatt zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in das Amidoborneol. Nach dem Abtreiben des Alkohols wird die Base der alkalischen Lösung mit Aether entzogen. Sie krystallisirt aus feuchtem Aether in dicken, centimetergrossen Platten, die wasserhaltig sind, aus Ligroïn in dünnen, atlasglänzenden Blättchen. Die wasserhaltige Base, die man wohl als Ammoniumbase ansprechen darf, verliert das Wasser beim Erhitzen auf etwa 90°, schmilzt dann, entwässert, scharf bei 187° und siedet constant bei 264° unter 751 mm Druck.

$C_{10}H_{19}NO$. Ber. C 71.0, H 11.2, N 8.3.
Gef. » 71.0, » 11.5, » 8.5.

Ihre Zugehörigkeit zur Camphergruppe verräth die Base durch ihren eigenthümlichen, durchdringenden Geruch und ihre grosse Sublimationsfähigkeit. Destillirt man sie rasch aus einem Anschütz'schen Kolben, so bedecken sich die Wandungen mit dichten Krystallflittern und auch das sofort erstarrende Destillat ist mit einem Sublimat charakteristischer federartiger Kryställchen überzogen.

Die Base ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser löst sie sich bei Zimmertemperatur im Verhältniss von ca. 1 : 100. Starkes Alkali scheidet sie aus der sauren oder klaren wässrigen Lösung direct krystallinisch ab. Vom Amidocampher unterscheidet sie sich durch ihre geringere Flüchtigkeit mit Wasserdampf und ihre Indifferenz gegen Fehling'sche Lösung. Mit Aldehyden und ketonartigen Verbindungen, wie Acetessigester u. s. w., reagirt sie wie Amidocampher schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung.

Mit Mineralsäuren lässt sich die Base glatt austitriren. Ihre Salze sind, mit Ausnahme des Platinats, leichter löslich, als die entsprechenden Salze des Amidocamphers.

Das salzsaure Salz hinterbleibt beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung als leicht lösliche Krystallmasse. Es zersetzt sich in der Capillare, ohne vorher zu schmelzen, bei 285°.

Sehr charakteristisch ist das Platindoppelsalz, das noch aus ziemlich verdünnter, salzsaurer Lösung mit Platinchlorid gefällt wird. Es krystallisirt in schwach gelblichen Blättchen vom Zersetzungspunkt 272°.

$(C_{10}H_{19}NO)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.5. Gef. Pt 26.0.

Das Goldsalz bildet lange, verfilzte Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 190° liegt. Es ist, wie dies mehrfach bei Basen der Terpen- und Campher-Reihe beobachtet wurde, auch in trocknem Aether merklich löslich.

Während das Pikrat in Alkohol leicht löslich ist, fällt das Pikrolonat[1]) beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base

[1]) Diese Berichte 30, 914.

mit Pikrolonsäure in gelben Nadeln aus, die umkrystallisirt bei 272° unter Zersetzung schmelzen.

Von den Derivaten der Base ist der Harnstoff zur Charakterisirung geeignet. Die Lösung des Hydrochlorats erstarrt auf Zusatz von Kaliumcyanat nach kurzem Stehen zu einer dicken Gallerte, die allmählich krystallinische Beschaffenheit annimmt. Zur Reinigung wird das Product zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt; es erscheint so in Nadeln vom Schmp. 177°.

$C_{11}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 13.2. Gef. N 13.2.

Die Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid dargestellt, schmilzt, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 170°.

Die Base vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl. Giebt man, um die Umsetzung zu vervollständigen, etwas Alkali zu, so wird alles in's Jodmethylat übergeführt, das aus Methylalkohol in tafelförmigen Krystallen anschiesst. Es zersetzt sich in der Capillare oberhalb 270°. Aus der mit Silberoxyd entjodeten Lösung fällt Platinchlorid das orangefarbene Chloroplatinat in scharf ausgebildeten, octaëdrischen Kryställchen.

---

## 323. K. A. Hofmann: Ueber Oxymercarbide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Durch längeres Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit Sprit bei Gegenwart von etwas Natronlauge erhält man eine sehr merkwürdige, bis jetzt nicht beschriebene Verbindung von der Formel $C_2Hg_6O_4H_2$. Diese leitet sich vom Aethan ab durch vollständigen Ersatz der sechs Wasserstoffatome gegen HOHg-Gruppen und zweimaligen, darauf folgenden Wasseraustritt. Vielleicht empfiehlt es sich, solche vollkommen durch Quecksilber substituirte Wasserstoffverbindungen »Mercarbide« zu nennen.

Das neue Oxyhexamercabid ist eine Base, die wohlcharakterisirte beständige Salze liefert, aus denen sie durch Kochen mit Natronlauge regenerirt wird. Von besonderem Interesse ist die auffallend grosse Beständigkeit gegen starke Säuren, Schwefelwasserstoff, Königswasser und auch Cyankaliumlösung, wogegen beim Schmelzpunkt des Zinns die Base mit furchtbarer Gewalt explodirt. Zur Darstellung löst man 10 g metallisches Natrium in 150 g Sprit und giebt dann 40 g gelbes, fein zerriebenes Quecksilberoxyd hinzu. Die Mischung wird in einem Rundkolben mit langem Halse zwei Tage (16 Stunden) lang auf dem

Wasserbade in gelindem Sieden erhalten, dann der Sprit verjagt und mit Wasser extrahirt. Der schmutzig graugelbe Rückstand wird von Quecksilber und überschüssigem Quecksilberoxyd durch Digeriren mit 8—10-procentiger Salpetersäure befreit und so das Nitrat der neuen Base in ziemlich reinem Zustande erhalten. Um die anhaftenden Spuren bräunlicher Harze zu entfernen, erhitzt man mit 10-procentiger Natronlauge auf dem Wasserbade etwa 30 Minuten lang, wäscht aus und behandelt mit 40° warmer, 10-procentiger Salpetersäure. So erhält man das Nitrat in rein weissem Zustande. Die Base scheidet man daraus durch Kochen mit reiner (aus dem Metall bereiteter) Natronlauge als schön citronengelbes, am Lichte grau werdendes, specifisch schweres Pulver ab. Unreine Natronlauge liefert ein chlor- und sulfat-haltiges Präparat.

Zu bemerken ist noch, dass auch bei Gegenwart von 50 pCt. Wasser Quecksilberoxyd, Alkohol und Natronlauge noch mit einander reagiren, aber die Ausbeute ist nur gering. Arbeitet man bei Wasserausschluss nach vorstehender Angabe, so erhält man 34 g reines Nitrat.

Acetaldehyd mit Quecksilberoxyd und wässriger Natronlauge liefert fast nur Aldehydharz, das sich mit dem Oxyd nicht verbindet. Dagegen erhält man aus Paraldehyd unter denselben Bedingungen die Verbindung zwar in geringer Menge, aber sogleich ziemlich rein.

Zur Quecksilberbestimmung muss man mit Bromwasser erwärmen, bis Lösung und Entfärbung eingetreten ist; erst dann fällt Schwefelwasserstoff reines Sulfid. Salzsäure und Schwefelwasserstoff greifen selbst bei tagelangem Digeriren nur unvollständig an. Die Verbrennung muss in der für Explosivstoffe üblichen Weise geschehen.

$C_2Hg_3O_4H_2$. Ber. C 1.86, H 0.15, Hg 93.02, N 0.0.
Gef. » 1.74, 1.88, » 0.31, 0.32, » 92.85, 92.72, » 0.3.

Auf eine zweigliedrige Kohlenstoffkette schliesse ich daraus, dass Methylalkohol keine analoge Verbindung gab, sowie daraus, dass durch Kochen mit Hydrazinhydrat Aethan frei wird. Dieser Versuch wurde so ausgeführt, wie man sonst den Diazostickstoff bestimmt. Man muss aber mit der ca. 30-procentigen wässrigen Hydrazinlösung $1^1/_2$ Stunden lang auf 100° erhitzen; sonst bleiben explosive Theilchen zurück. Das über Kalilauge aufgefangene Gas enthielt auf 100 Theile Substanz berechnet 5.87 pCt. Stickstoff und 0.8 pCt. Aethan. Dieses wurde identificirt durch Mischen mit Knallgas und Sauerstoff, Explodiren über Quecksilber und Absorbiren der gebildeten Kohlensäure mit Kalilauge. Die Contraction nach der Explosion betrug 4.2 ccm, die Kohlensäure 3.7 ccm, während bei Aethan einer Contraction von 4.2 ccm 3.4 ccm Kohlensäure entsprechen. Dass nur eine verhältnissmässig geringe Menge Aethan gefunden wurde, erklärt sich wohl aus

der nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit dieses Gases in der ziemlich verdünnten Kalilauge. Andere kohlenstoffhaltige Gase konnten nicht aufgefunden werden.

Die entwickelte Stickstoffmenge: 5.87 pCt. kommt nahe an die Zahl: 6.44 pCt. heran, die sich aus dem Quecksilbergehalte berechnen lässt, wenn man alles Metall als Oxyd annimmt und die Gleichung zu Grunde legt:

$$2\,HgO + NH_2 . NH_2 . H_2O = 2\,Hg + N_2 + 3\,H_2O.$$

Daraus folgt also, dass alles Quecksilber in der Mercuriform vorliegt, was auch bestätigt wird durch die Widerstandsfähigkeit der Substanz gegen Salpetersäure. Cyankalium liefert bei der weiter unten folgenden Einwirkung kein metallisches Quecksilber, ein Beweis für die Annahme von Merkuriatomen.

Ferner muss ich annehmen, dass alles Quecksilber an Kohlenstoff gebunden ist, da Basen und auch Säuren keine Lostrennung bewirken und da 10-procentige kalte Salzsäure den sauerstofffreien, wieder in die Base zurückführbaren Körper $C_2Hg_6Cl_6$ liefert. Daraus folgt die Formel:

$$\begin{array}{c} OHg_2 = C \text{———} C = Hg_2O. \\ Hg(OH)\ \ Hg(OH) \end{array}$$

Gegen Stoss und Schlag ist nun die Base wenig empfindlich. Erst beim starken Reiben mit dem Porzellanpistill hört man ein Knistern. Erhitzt man aber auf ca. 200°, so tritt etwas Wasser aus, die ursprünglich citronengelbe Substanz färbt sich dunkelorange (ähnlich wie gelbes Quecksilberoxyd in rothes übergeht), und wenige Grade höher, ungefähr beim Schmelzpunkt des Zinns, also 230°, erfolgt eine äufserst heftige Explosion mit hellem Knalle. Die Wirkung erstreckt sich zwar hauptsächlich auf die nächste feste Umgebung (8 mg schlagen einen starken Porzellantiegel in Trümmer); doch erscheint die schiebende Kraft, vielleicht wegen des schweren Quecksilberdampfes, ziemlich bedeutend.

Zu Demonstrationszwecken über brisante Verbindungen dürfte sich die neue Substanz sehr wohl eignen, weil sie einerseits billig und fast mühelos herstellbar ist und weil sie weit weniger gefährlich sich handhaben lässt, als z. B. Howard's Knallquecksilber.

Der Explosion geht nun wahrscheinlich allemal ein Wasseraustritt voraus, sodass die Zusammensetzung der eigentlich explosiven Verbindung $C_2Hg_6O_3$ ist.

Wenn dieser Wasseraustritt verhindert wird, z. B. durch Salzbildung, so erhält man völlig harmlose Stoffe.

Das Nitrat entsteht beim Erwärmen mit verdünnter, etwa 10-procentiger Salpetersäure und zeigt nach längerer Digestion fein krystallinische Structur. Es besitzt gelbstichig weisse Farbe.

$C_2Hg_6O_4H_4(NO_3)_2$. Ber. C 1.70, H 0.28, Hg 84.74, N 1.99.
Gef. » 1.79, » 0.28, » 84.25, 83.85, » 1.84, 2.17.

Mit dem Eintritt der zwei Salpetersäurereste scheint also eine Auflockerung bewirkt zu werden, sodass an Stelle der zwei vorher nicht hydroxylbildenden Sauerstoffatome vier Hydroxylgruppen entstehen.

In Wasser und verdünnter Salpetersäure ist das Nitrat nicht löslich; durch Ammoniak wird die gelbstichig weisse Färbung kaum verändert, doch enthält das Product Ammoniak und Salpetersäure gleichzeitig. Beim trocknen Erhitzen des Nitrates erfolgt ruhige Zersetzung unter Auftreten von viel Stickoxyden. Natronlauge bildet beim Kochen die explosive Base. Aus dieser erhält man durch 10-minutenlanges Erhitzen mit 20-procentiger Schwefelsäure das Sulfat als weisses, sandiges, fein krystallinisches Pulver.

$C_2Hg_6O_4H_4(SO_4H)_2$. Ber. C 1.6, H 0.40, S 4.32.
Gef. » 1.88, » 0.43, » 4.20.

Dieses Sulfat ist in Wasser wohl unlöslich, zersetzt sich beim Erhitzen ruhig und liefert mit heisser Natronlauge die Base.

Das Pikrat wurde nur qualitativ untersucht. Es ist gelb von Farbe und verpufft beim Erhitzen wenig stärker, als das Kaliumpikrat.

Intensiver als die erwähnten starken sauerstoffhaltigen Säuren wirkt kalte Salzsäure ein, indem sie allen Sauerstoff gegen Chlor austauscht, ohne jedoch eine Trennung des Quecksilbers vom Kohlenstoff zu verursachen.

Das Product ist rein weiss von Farbe, kaum löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure und zersetzt sich beim Erhitzen ruhig mit weissem Sublimat.

$C_2Hg_6Cl_6$. Ber. C 1.67, H 0.0, Hg 83.56, Cl 14.83.
Gef. » 1.80, » 0.13, » 83.68, 83.47, » 14.98, 14.73.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen mit Kalk ausgeführt, da auch nach 4-stündigem Erhitzen mit Silbernitrat und Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 180° noch ein Theil der Substanz unzersetzt war: es wurden so nur 12.18 pCt. Chlor gefunden.

Erwärmt man dies Chlorid mit Natronlauge, so erhält man einen gelblichen Rückstand, der nach dem Waschen mit verdünnter Salpetersäure und abermaligem Behandeln mit Natronlauge die explosive Base liefert. Es ist also durch die Salzsäure keine tiefgehende Zersetzung bewirkt worden.

Da nun ein Körper von der Formel $C_2Hg_6Cl_6$ structurchemisch nicht anders gedeutet werden kann, denn als ein Aethan, in dem

sämmtliche Wasserstoffatome gegen . HgCl-Gruppen ersetzt sind (man vergleiche Cl . Hg . $C_2H_5$), so muss die daraus durch Ersatz von Chlor gegen Sauerstoff und Hydroxyl entstehende Base als:

$$O : Hg_2 = C \overset{Hg(OH)}{\cdot} \!\!-\!\!- C \overset{Hg(OH)}{\cdot} = Hg_2 : O$$

formulirt werden.

Ob allerdings die beiden Sauerstoffatome je zwei am selben Kohlenstoffatom sitzende Quecksilberatome verbinden oder die C . C-Bindung überbrücken, bleibt unentschieden; wahrscheinlicher jedoch ist die erste Annahme.

Welch' enorme Beständigkeit den Quecksilberkohlenstoffbindungen in unserem Falle zukommt, zeigt das Verhalten gegen Cyankaliumlösung. Diese zersetzt z. B. Quecksilberacetylid in kürzester Zeit zu $HgCy_2$ und $C_2H_2$. Das Oxymercarbid des Aethans liefert bei etwa 1-stündigem Erhitzen mit wiederholt erneuerter Cyankaliumlösung eine rein gelbe, unlösliche, lichtempfindliche Substanz.

$C_2Hg_4(CN)_2$. Ber. C 5.48, H 0.0, Hg 91.32, N 3.19.
Gef. » 5.81, » 0.14, » 91.38, » 2.94.

Zur Quecksilberbestimmung muss auch hier wie in allen vorausgehenden Fällen mit Bromwasser bis zur erfolgten Auflösung erhitzt werden, da Schwefelwasserstoff auch bei Gegenwart von Salzsäure die feste Verbindung kaum angreift. Heisse Salzsäure spaltet zwar Cyanwasserstoff ab, aber es geht darum kein Quecksilber in Lösung. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter schwacher Verpuffung mit Funkensprühen und starkem Cyangeruch.

Unter der Annahme, dass die beiden Cyangruppen an Quecksilber gebunden sind, ergiebt sich die wahrscheinliche Formel

$$CNHg . \overset{\cdot\cdot}{C} . \overset{\cdot\cdot}{C} . HgCN.$$
$$Hg \quad Hg$$

Vielleicht liegt die Fähigkeit dieser Verbindung zu verpuffen in den zweifachen Quecksilberkohlenstoffbindungen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Propylalkohol bei Gegenwart von Natron ähnlich auf das Quecksilberoxyd einwirkt wie der Aethylalkohol. Ich erhielt eine gelbe, gegen Ammoniak und Natronlauge beständige Verbindung, die beim Erhitzen sehr heftig explodirte und mit Cyankaliumlösung gleichfalls ein schön gelbes Cyanid lieferte.

Aceton giebt in wässriger Natronlauge mit gelbem Quecksilberoxyd nach längerem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen

weisslichen Körper, der mit Salpetersäure ein krystallinisches Nitrat von der Formel $C_3Hg_3H_5O(NO_3)_2$ liefert. Aus diesem entsteht mit reiner Natronlauge ein explosives gelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_3Hg_3H_7O_3$ [1]).

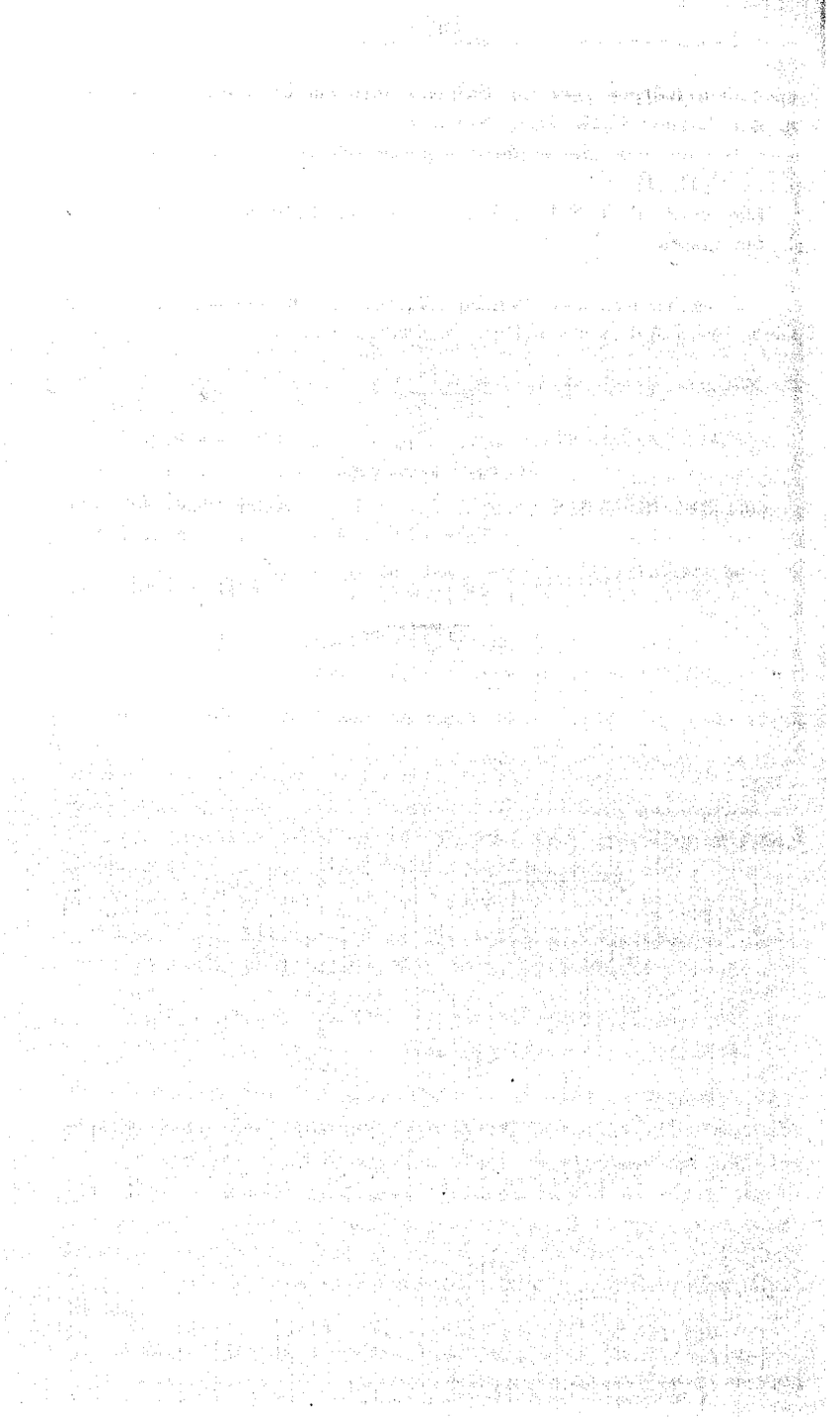
Ich werde diese Substanzen im hiesigen Laboratorium weiter bearbeiten lassen.

[1]) Kutscherow, diese Berichte **17**, 20, hat offenbar eine andere Verbindung durch Auflösen von HgO in Aceton erhalten.

## Berichtigung.

Jahrgang **31**, Heft 11, S. 1809, Z. 7 v. u. lies: »schmilzt bei 90°« statt »schmilzt bei ca. 35°«.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.



# Sitzung vom 25. Juli 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied Hrn. Prof. Dr. Max Le Blanc aus Frankfurt a. M.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Hartmann, Dr. H., Griesheim;
Baer, Dr. S. H., New York City;
Stoffel, Dr. Fr., Elberfeld;
Duboin, Prof. A., Clermont-Ferrand;
Rohmer, M., Gley, R., } Berlin;
Langguth, Dr. W., Basel;
Scharwin, Dr. W., Nowizki, Dr. A., } Moskau;
Hanzlick, W., Siegert, A., Frey, T., Kunz, M., Zbinden, F., Paira, A., Tir, L., Dömant, J., } Mülhausen i. E.;
Auerbach, M., Berlin;
Kersten, J., Charlottenburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Ohligmacher, Carl, Walkemühlenweg 17,
Meyer, Heinrich, chem. Laboratorium,
Frölich, Julius, Nicolaïstr. 19, } Göttingen (durch O. Wallach und A. Kötz);

Jänicke, Ernst, Kesselstr. 29 II l., Berlin N (durch S. Gabriel und E. Leupold);

Meslans, Dr. Maurice, Professeur agrégé à l'université de Nancy (durch W. Nernst und G. Bodländer);

Sumuleanu, Corneliu, Knesebeckstr. 77, Charlottenburg
Crofts, J. M., Emmanuel College, Cambridge
(durch O. Piloty und O. Ruff);

Grassi-Cristaldi, Prof. Dr. G., Laboratorio di Chimica generale, Catania (durch P. Jacobson und R. Stelzner).

---

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 90. Hamburg, Leipzig 1898.

812. Fresenius, H. Geschichte des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden während der zweiten 25 Jahre seines Bestehens. Wiesbaden 1898.

940. Société française de physique, Recueil de données numériques publié par la —. Optique par H. Dufet. I. fascicule: Longueurs d'onde. — Indices des gas et des liquides. Paris 1898.

941. Friedländer, Siegfried. Einleitung in die Photochemie. Weimar 1898.

942. Murrill, Paul J. Alkaloïdal estimation: a bibliographical index of chemical research prepared from original litterature for the committee of revision (and publication of the pharmacopeia of the U. S. A.: 1890—1900) Ann Arbor. 1898.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

# Mittheilungen.

## 324. M. Delbrück: Ueber die Fortschritte der Gährungschemie in den letzten Decennien.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 14. Mai 1898.)

Hochgeehrte Herren!

Der Aufforderung des Vorstandes, vor Ihnen über die »Fortschritte der Gährungschemie in den letzten Decennien« zu sprechen, bin ich um so lieber nachgekommen, als es mir gleichzeitig verstattet wurde, Sie einzuladen, diese Versammlung in der Lichthalle des Instituts für Gährungsgewerbe abzuhalten. Ich darf aus diesem Verhältniss zugleich die Berechtigung entnehmen, in meiner Darstellung Ihnen nicht so sehr die Entwickelung unserer theoretischen Anschauungen vorzutragen, als Ihnen ein Bild der Fortschritte der Gährungschemie zu geben, wie sie sich aus den Beziehungen zwischen Gewerbe und Wissenschaft vollzogen haben.

In der That sind diese Beziehungen von jeher die bedeutungsvollsten gewesen; die wissenschaftliche Erkenntniss hat manche Fortschritte der Gährungsgewerbe erst möglich gemacht, vielfach musste sich aber die Wissenschaft darauf beschränken, für auf der Erfahrung wurzelnde Handhabungen der Gewerbe durch wissenschaftlich begründete Deutung eine sichere Grundlage zu geben.

Wie sehr dies der Fall ist, wird sich aus dem Verlauf meines Vortrages ergeben; hier möge nur daran erinnert werden, dass es eine systematisch betriebene Hefezüchtung schon zu Ende vorigen Jahrhunderts gab, während die Geburtsjahre der Gährungschemie, oder vielmehr der Gährungsphysiologie, auf 1836 und 1837 anzusetzen sind.

In diese Zeit fallen die grossen Entdeckungen Cagniard Latour's und Theodor Schwann's — des letzteren Bildniss schmückt unsere Halle —, durch welche festgestellt wurde, dass die Gährungs- und Fäulniss-Erscheinungen eine Folge der Lebensthätigkeit von Mikroorganismen sind. Schwann führte seine Arbeit als Assistent Johannes Müller's aus, bald folgten die Arbeiten von Mitscherlich, Helmholtz und von H. Schroeder und v. Dusch. Fast mit dem Jahre der ersten Veröffentlichung setzte auch der Streit ein um die vitale und die chemische Theorie der Gährung. Liebig zog in den Kampf, und bald betheiligten sich auch die Technologen der Gährungsgewerbe dieser Epoche, wie Balling und Lüdersdorf, an der Arbeit. Schon Ende der vierziger Jahre, noch bestimmter 1856, spricht sich Balling dahin aus, dass die Gegner sich alsbald versöhnen möchten:

die vitale Theorie sei maassgebend für die unter Hefevermehrung sich vollziehenden Gährungen, Liebig's Erklärung stimme für die Zerlegung reiner Zuckerlösungen.

So war die Situation, als 1857 Pasteur mit seinen Arbeiten hervortrat. Man begegnet unter den Chemikern vielfach der Meinung, dass Pasteur der Begründer der Epoche sei, welche jetzt durch die Arbeiten E. Buchner's in gewissem Sinne ihren Abschluss gefunden hat. Das ist nicht der Fall, Pasteur steht vollständig auf den Schultern der im Eingang genannten Forscher, und insbesondere hat er sich selbst als den Schüler Theodor Schwann's bezeichnet. Aber in einem anderen Sinne hat uns Pasteur dennoch die Grundlage gegeben, nicht durch einen einzelnen lichtbringenden Funken des Genies, sondern durch seine Jahrzehnte hindurch systematisch betriebene Forschung, in welcher er für verschiedene Gährungen die besondere Pilzspecies nachwies, in welcher er — und das ist das bei Weitem grössere Verdienst — uns lehrte, mit der Hefe als Substanz zu experimentiren: er führte zuerst maassgebende Stoffwechselversuche mit Hefe aus, und insofern ist er der Begründer der Gährungschemie.

Höchst merkwürdig aber — an diese grosse Epoche der naturwissenschaftlichen Forschung, welche sich von 1837—1870 hinzieht, schliesst sich kaum ein unmittelbarer Erfolg in den Gewerben selbst. Frankreich's vornehmstes, Hefe als Arbeitsmittel benutzendes Gewerbe ist die Weinbereitung — in ihr giebt es aber keine Gährungsführung, keine Züchtung der Hefe im eigentlichen Sinne. Die auf den Weintrauben wild vorkommende Hefe setzt Traubenmost in »Selbstgährung«. Anders in den deutschen Gährungsgewerben, der Brennerei und Brauerei: hier wird und wurde in der ersteren schon seit Ende vorigen Jahrhunderts, in der Brauerei in uralter Tradition, die Hefe von Gährung zu Gährung fortgepflanzt, hier war ein wirkliches Bedürfniss nach praktisch zu bethätigender wissenschaftlicher Erkenntniss vorhanden. In Deutschland setzte unter Leitung von Männern, wie Maercker in Halle und Lintner in Weihenstephan, anfangs der 70er Jahre eine mächtige Bewegung ein, welche ihre Erfüllung in der Gründung von Versuchsanstalten, wie sie für die Landwirthschaft unter Liebig's Schule schon bestanden, fand. Können wir trotz Pasteur gegenüber der Technologie der 40er Jahre bis zu den 70er Jahren einen wesentlichen Fortschritt nicht erkennen, so brach dieser sich nun mächtig Bahn und zwar im Anschluss an die durch Reess, A. Mayer weiter geförderte wissenschaftliche Erkenntniss.

Die Nothwendigkeit der Erzielung reiner Gährung, d. h. im damaligen Sinne einer von Spaltpilzgährungen freien, reinen alkoholischen Gährung, wurde unmittelbar aus der Technik erwiesen. Maercker zeigte, dass bis 20 pCt. der im Gährprocess verschwindenden Kohlenhydrate nicht der alkoholischen Gährung erlagen, sondern durch

»Unreinlichkeit der Gährung« verloren gingen. Ihren Höhepunkt fanden diese Bestrebungen in den Verhandlungen des Vereins der Spiritusfabricanten in Deutschland zu Ende der 70er Jahre; aus ihnen und den Arbeiten Traube's und Nägeli's ergaben sich folgende Sätze der Gährungsführung:

1. Für die reine Züchtung des Hefepilzes ist, abgesehen von der passenden Nährstoffmischung, ein »Klima« der Nährlösung herzustellen, welches der Hefe günstig, den Spaltpilzen schädlich ist; zum Klima gehört die Temperatur, die Concentration, der Gehalt an Säure und Alkohol, Grad und Zeit der Lüftung u. s. f.
2. Auf eine gegebene Flüssigkeitsmenge ist eine Mindestmenge von Hefe auszusäen, welche durch ihre Vermehrung und Lebensthätigkeit die Spaltpilze unterdrückt, wenn sie gleichmässig vertheilt und durch mechanische Bewegung zu gesunder Entwickelung gebracht wird.

So kamen die 80er Jahre heran; Pasteur's Etudes sur la bière waren erschienen, die Brefeld'schen Untersuchungen, bei welchen das Princip der Züchtung aus einer Zelle für Schimmelpilze bereits durchgeführt war, lagen vor; sie bildeten den Uebergang zu der neuen Epoche, welche gegeben war durch Koch und Hansen. Koch lehrte die Arttrennung für Mikroorganismen durch die Plattenculturen, Hansen führte die Rassenreinheit der Hefe durch, indem er, sicher ausgehend von einer einzelnen Zelle, die Nachzucht in Massen mit absolutem Ausschluss der Infection herzustellen verstand.

In der Technik des Braugewerbes, mit Unterstützung des Brauers Jacobsen in Kopenhagen, wurde alsbald erkannt, dass in der That die Hefenrasse einen entscheidenden Einfluss auf Geschmack, Art und Haltbarkeit des Bieres ausübe. Es galt diese Unterschiede näher zu begründen; Arbeiten der Versuchs- und Lehr-Anstalt für Brauerei in Berlin brachten die Bierhefentypen Saaz und Frohberg zur Geltung, dasselbe Thema wurde von den englischen Brauereichemikern aufgegriffen; so entwickelte sich der Versuch, Bierwürzen durch Behandlung mit verschiedenen Heferassen zu analysiren. Gleichzeitig lief eine andere Entwickelung nebenher: die Synthese der Zucker durch Emil Fischer und ihre Charakterisirung durch die Vergährbarkeit mittels bestimmter Heferassen.

Der Gehalt an bestimmten Kohlehydratenzymen wurde das entscheidende Merkmal für die Heferassen; nur die Dextrose ist direct vergährbar, andere Zuckerarten müssen zunächst invertirt werden durch ein auf sie passendes, nur in bestimmten Heferassen vorkommendes Enzym.

Die Hefe- und Bacterien-Kenntniss war inzwischen so entwickelt, dass in der Industrie ein neuer Weg zur Sicherstellung reiner Gäh-

rungen betreten werden konnte mit der Anwendung des Systems der »natürlichen Reinzucht«. Dieses, aus den bewährten Gährverfahren der Industrie abgeleitet, zeigte, dass es gelinge, im Kampf um's Dasein bestimmte, aus einer Saatmischung gewollte Rassen vollständig zum Ueberwiegen zu bringen.

Sind die genannten Arbeiten das Merkmal der 90er Jahre, so bleibt es noch übrig, die den Schlussstein bildende Buchner'sche Entdeckung der Zymase zu erwähnen, um den vielfach in sich zurücklaufenden Kreis der Untersuchungen zu erschöpfen, welche im Laufe eines halben Jahrhunderts die Mikroorganismen und ihre gewerbliche Benutzung in unsere Gewalt gegeben haben.

Gestatten Sie, dass ich Ihnen nun systematisch gegliedert entwickele, wie sich gegenwärtig unsere Kenntnisse über Hefe und Gährung und deren Ausnutzung in der Technik gestalten.

Zunächst die allen Hefen gemeinsame Eigenschaft, Gährung zu erregen.

Nach Buchner's Arbeiten ist es nicht zweifelhaft, dass die Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure als eine Spaltung aufzufassen ist, bewirkt durch ein Enzym, welchem als dem Enzym par excellence mit Recht der Name Zymase beigelegt ist. Ist die chemische Zusammensetzung dieses Stoffes nicht bekannt, noch viel weniger der Mechanismus seiner Arbeit, so kann das nicht Wunder nehmen; denn von der zahlreichen, älteren, theils sehr alten Vetterschaft, der Diastase z. B., wissen wir ebenso viel und ebenso wenig. Allerdings ist die Spaltung durch Wasser-Addition einfacher, als die tiefer greifende, auf gleichzeitiger Oxydation und Reduction beruhende der Gährung. Bei der Leichtigkeit aber, mit der sich in pflanzlichen Organismen oder mit Hülfe von diesen erzeugter Enzyme die complicirtesten Synthesen und Analysen vollziehen, liegt auch der Zerfall des Zuckermoleküls in Alkohol und Kohlensäure nicht gar so weit ab. Die schwierige Gewinnung ist der Zymase nicht allein eigenthümlich, sie theilt diese mit der Peptase, welche aus Grünmalz nicht, aus Darrmalz höchst unvollkommen mit Wasser auszuziehen ist, und doch beim Vermaischen des Malzes ihre starke Eiweiss abbauende Wirkung zeigt. Mit der Entdeckung der Zymase ist die utrirt vitalistische Anschauung von der »Ursächlichkeit« der Gährung beseitigt; also nicht an die Lebensfunctionen der Hefe ist die Gährung gebunden, sie wird auch von todter ausgeübt. Durch Zerreissen der lebenden Hefezellen und Auspressen bei hohem Druck kann ein zellfreier, Gährung erzeugender Hefesaft gewonnen werden, der seinen Gährung erregenden Stoff durch Behandlung mit Alkohol als Niederschlag fallen lässt.

Ist die Zymase ein Stoff, welcher durch die lebende, insbesondere durch die wachsende Hefe erzeugt wird, ist sie ein stickstoffhaltiger,

eiweissartiger Stoff, so wird es möglich sein, durch passende Ernährung und Behandlung den Gehalt der Hefe an Zymase, oder wie wir bisher sagten, die Gährkraft der Hefe zu erhöhen. So ist es denn wirklich: und das ist einer der Gesichtspunkte, welcher uns Gährungstechnologen nach anfänglichem Zaudern schnell an die Zymase hat glauben lassen.

Hayduck's Versuche aus den 80er Jahren zeigten, dass es möglich ist, durch Steigerung der Stickstoffgabe in den Nährflüssigkeiten, gegeben in Form von Asparagin, den Stickstoffgehalt der Hefe ungemein zu erhöhen, dass weiter die Gährkraft, d. h. die ohne Vermehrung der Hefezellen in einer Zuckerlösung in der Zeiteinheit hervorgerufene Gährung, an der Kohlensäureentwickelung gemessen, proportional dem Stickstoffgehalt steigt und fällt. Auch von der Art der Stickstoffernährung ist der Zymasegehalt abhängig, Asparagin bringt eine gährkräftige, Pepton eine minder gährkräftige Hefe hervor[1]).

Der Stickstoffgehalt in der Hefetrockensubstanz lässt sich auch steigern dadurch, dass man die Hefe in einer Nährlösung mit gegebenem Stickstoffgehalt nur wenig sich vermehren lässt, das Gegentheil wird erreicht, wenn durch Lüftung die Sprossung stark angeregt wird. In letzterem Fall kommt auf jede erwachsene Hefezelle eine geringe Quantität Stickstoff, Kohlehydrat steht in dem Zucker reichlich zur Verfügung, der Enzymgehalt wird gering, die Hefe gährschwach.

Die in der Industrie erzeugte sogenannte Lufthefe, eine Bäckerhefe, bei welcher unter starker Lüftung, so wie Sie sie heute in unserer Zuchtanstalt für die Heferasse II gesehen haben, aus dem Centner Malz bis 25 Pfd. Hefe gewonnen werden, hat geringen Zymasegehalt; aus derselben Menge Malz werden nach altem Verfahren, ohne Lüftung, 12 Pfd. Hefe gewonnen, die so erzeugte Hefe ist stickstoff- und zymase-reich. Verläuft die Gährung bei sehr niederen Temperaturen, so ist die Vermehrung der Hefe noch geringer, der Eiweissgehalt grösser, so kommen wir zur untergährigen Bierhefe, welche die höchste Gährkraft besitzt.

Ganz allgemein wird der physiologische Zustand, in dem sich die Hefe befindet, von Einfluss sein auf die Möglichkeit, Eiweiss in Zymase umzubilden, ja der Zymasegehalt ist geradezu ein Maassstab zur Beurtheilung dieses Zustandes.

Wir unterscheiden einen geilen Zustand: die Hefe besitzt ein starkes Spross- aber geringes Gähr-Vermögen, und einen trägen Zustand: die Hefe besitzt hohe Gährkraft, sprosst wenig.

---

[1]) Kusserow.

Das Sprossen wird verhindert durch einen Alkoholgehalt von 5 Vol.-pCt.; wird dieser in einer Nährflüssigkeit überschritten, so wird Zymase aufgespeichert, ebenso wirken Säuren, besonders stark die Flusssäure. Diese hat zunächst eine stark giftige Wirkung auf die Hefe, es werden von ihr kaum 1—2 g pro Hektoliter Flüssigkeit ertragen, durch Anpassung (Effront) kann aber die Dosis bald auf 200 g gesteigert werden. Die acclimatisirte Hefe besitzt ein geringes Sprossvermögen, aber eine ausserordentliche Gährkraft.

Aber auch die Rasse der Hefe, also die ursprüngliche physiologische Anlage, wird ihre Bedeutung haben, und so wenden wir uns zu der Besprechung der Rassenunterschiede der Hefen.

Abgesehen von der alten Eintheilung der Hefen in unter- und ober-gährige, wurden zuerst durch Reess verschiedene Hefe-Varietäten unterschieden; die Form bildete das Merkmal; Pasteur vertiefte den Unterschied, indem er den Geschmack der Getränke auf die Art der Hefe zurückführte; seine Züchtungsmethoden lassen es nicht ausgeschlossen erscheinen, dass er rassenreine Hefen[1]) unter der Hand hatte, zu einem wissenschaftlich sicheren Resultat gelangte jedoch erst Hansen, indem er eine Methode schuf, welche als Züchtungsausgangsmaterial die einzelne Zelle nahm.

Aber nicht diese Methodik, sondern die durch Hansen gewonnene Erkenntniss, dass auch in den nahverwandten Hefen zur Erzeugung untergähriger Biere tiefgehende Rassenunterschiede vorhanden sind, dass es möglich ist, durch reine Fortzüchtung für das Gewerbe schädliche Arten absolut auszuschliessen, und die Uebersetzung dieser Erkenntniss mit Hülfe zweckmässiger Apparate in die Praxis des Gewerbes, hat den durchschlagenden Erfolg gezeitigt, Schule gemacht und das Heer von Mitarbeitern ausgelöst, welches nun fast 15 Jahre an der Arbeit ist.

Die Methode, mit der Hansen seiner Zeit arbeitete, ist inzwischen weit überholt, man isolirt jetzt mit Hülfe der Tröpfchenkultur Lindner's, welche Ihnen mittels Scioptikon nachher vorgeführt werden soll, spielend Organismen, deren Grössenunterschiede sich innerhalb der Tausendstel von Millimetern abspielen, und das rassenreine Fortzüchten vollzieht sich unter Anwendung der simpelsten Kunstgriffe als ein rein chemischer Vorgang.

Nun kam es darauf an, die mechanisch geschiedenen Rassen zu studiren, systematische Gesichtspunkte für ihre Gruppirung und Identificirung zu gewinnen. Weder Nährbedürfniss noch Gestalt gaben zunächst Anhaltspunkte; die Fähigkeit, Sporen zu bilden, wurde als entscheidendes Merkmal gewählt. Doch blieb die so gewonnene Eintheilung ohne Entwickelung und tieferen Werth, weil sie durchaus

[1]) Die Franzosen nehmen dies in der That an.

keinen Zusammenhang mit in die Augen fallenden Unterschieden in der technischen Verwerthbarkeit der Hefen erkennen liessen.

Diese wurden schnell gefunden in ihrem Gehalt an Enzymen, und so giebt es eine Rohrzucker-, Milchzucker-, Maltose-Hefe je nach Ausstattung dieser Hefen mit dem, diesen Zucker in Dextrose umwandelnden Enzym. Die Enzyme sind theils nur nach Trocknung oder Zerreissung der Zellen gewinnbar, theils diffusibel wie das Invertin. Dieses findet sich wirkungsvoll im fertigen, hefenfreien Bier; durch das Pasteurisiren werden Bier und Wein in ihrem Wesen verändert, denn die Erhitzung zerstört temperaturempfindliche Enzyme, welche vielleicht für die Bekömmlichkeit der Getränke nicht ohne Bedeutung sind.

Höchst merkwürdig ist, dass die Ober- und Unter-Hefen enzymatisch sich unterscheiden lassen: Oberhefen enthalten das Melitriose in Melibiose umwandelnde Enzym, die Melibiase.

Technisch von grösster Bedeutung hat sich das Verhalten der Hefen zu den Stärkeabbauproducten gezeigt.

Für das Brennereigewerbe ist eine Hefe erforderlich, welche die Diastasewirkung des Malzes möglichst unterstützt, also nicht nur Zucker, sondern auch die bisher bei dem diastatischen Verzuckerungsprocess nicht vermeidbaren Dextrine mit Hülfe ihr eigenthümlicher Enzyme zu vergähren vermag. Dass hier Unterschiede vorhanden waren, zeigte die Apiculatus-Hefe, welche aus gekochter Bierwürze nur die Dextrose wegnimmt, die Hefe Saaz, welche ausserdem die Maltose vergährt, dann folgend die Hefe Frohberg, zu diesen beiden Zuckern noch das Maltodextrin (Isomaltose) vergährend. Aus Ost-Afrikanischem Hirsebier gelang es Lindner, die Pombehefe zu isoliren, welche nach seinen und Rothenbach's Untersuchungen auch Dextrin vergährt, schnell folgte die Entdeckung der Logoshefe durch van Laer, gleichfalls Dextrin, scheinbar ein anderes wie Pombe aufnehmend.

Das Schlussglied ist durch Calmette gegeben, der Amylomyces Rouxii, welcher lösliche Stärke zu verzuckern und zu vergähren vermag.

Diese verschiedenen Hefen, systematisch benutzt, liefern die Möglichkeit, Bierwürze und Brennereimaischen auf ihre nähere, sich der chemischen Analyse verschliessende Zusammensetzung zu untersuchen.

Das Gebiet der Unterscheidung von Heferassen durch ihren Gehalt an proteolytischen Enzymen ist eben erst angeschnitten. Beijerink, Will und Buchner lieferten werthvolle Beiträge.

Einen wichtigen Hinweis giebt Beijerink, dahingehend, dass die Vergährung eines Kohlehydrats durch Hefe wohl zu unterscheiden

sei von dem Verbrauch als Nahrungsmittel unter Wirkung eines normalen Athmungsprocesses: Assimilirbarkeit eines Zuckers setzt nicht die Vergährbarkeit durch die betreffende Hefe voraus.

Doch sind die Rassenunterschiede keineswegs durch den Nachweis der Differenz im Enzymgehalt erschöpft; jede Rasse stellt einen Individualcharakter dar. Eine der merkwürdigsten Hefen ist die Pombe, welche, sich wie Spaltpilze vermehrend, als Spalthefe bezeichnet wird, und neben der alkoholischen Gährung kräftige Säuerung erregt. Das Bild der Mannichfaltigkeit wird vervollständigt durch weitere Betrachtung der Leistungen, welche die Technik von den Heferassen fordert. Das mit stärkehaltigen Rohstoffen arbeitende Brennereigewerbe braucht eine andere Hefe, als das den Rohrzucker (Melasse) benutzende, für beide ist aber eine nicht zu hohe Temperatur erfordernde, concentrirte Maische schnell vergährende Hefe erforderlich. Es muss die Hefe also den während der Gährung wachsenden Alkoholgehalt ertragen können, d. h. dieser darf weder die Zymase, noch die Kohlehydratenzyme stören. In der That unterscheiden sich die Rassen diesbezüglich ausserordentlich.

Bierhefen erzeugen bis 12 Vol.-pCt. Alkohol, Brennereihefen 18 pCt., die grosse Hoffnungen erweckende Pombe lässt sich in Deutschland nicht verwerthen, die Afrikanerin verlangt ein angemessenes Klima; sie wird in südamerikanischen Brennereien mit Vortheil gezüchtet.

Die Bierhefen dürfen Dextrin angreifende Enzyme nicht enthalten, sie müssen der Gährtemperatur von 5—10° sich anpassen; vor Allem ist ihnen eine grosse Empfindlichkeit gegen Kohlensäure eigenthümlich. Die, Trübungen in Versandbier hervorbringenden »wilden« Hefen sprossen auch bei gewissem, nicht zu hohem Kohlensäuregehalt (0.33 pCt.), während die Bierculturhefen in der Regel bei diesem Gehalt aussetzen.

Die Bäckerhefe soll eine ausdauernde Triebkraft im Brotteig zeigen; sie muss, von den »Hefebrennereien« als Haupterzeugniss der Fabrication hergestellt, die Eigenschaft besitzen, grosse Ausbeuten zu geben, sich leicht von dem anhängenden Wasser abpressen lassen und haltbar sein. Es ist eine »Wuchshefe«, welche durch Sauerstoffzutritt zu stärkster Vermehrung angeregt wird. Immerhin darf es aber nicht eine Kahmhefe sein, denn diese giebt wohl Massenerträge, aber eine stark verminderte Triebkraft.

Endlich die Weinhefen, sie sind die Aromahefen; sind sie nicht allein entscheidend für die Blume des Weines, so tragen sie doch wesentlich dazu bei. Zu ihnen gehören die Fruchtäther, Ester, bildenden Arten.

So ist die »planmässige« (Hansen) Auswahl einer für den gegebenen Betrieb geeigneten Hefe eine Hauptaufgabe für die Technik

geworden, die nächste liegt weiter darin, diese Hefe so anzuwenden, dass die damit angesetzten Gährungen rein bleiben.

Für diese reine Gährung hat uns die Grundlage gegeben Pasteur, welcher als Forderung aufstellte die »Asepsis«, wie ich es nennen will. Das heisst die Bierwürze, die Branntweinmaische, der Most, das Nährsubstrat des Pilzes müssen frei von Fremdorganismen sein, sie sollen auch während des ganzen Verlaufs der Gährung vor »Infection« geschützt bleiben. So ist die Sterilisirung in den Vordergrund getreten; der Zutritt der Luft, als Trägerin von Organismen, ist zu beschränken, sie ist gegebenen Falls zu filtriren, es ist möglichst in geschlossenen Gefässen zu arbeiten. Alle Räume, Leitungen, Gefässe sind peinlichst sauber zu halten. Die Abschaffung der offenen »Kühlschiffe« in den gut eingerichteten Betrieben war die Folge der Aufnahme der »Asepsis« seitens der Industrie.

In das reine Nährmaterial ist zu geben die reine Saathefe, in ausreichenden Quantitäten. Hansen-Kühle und Andere haben für Brauereien geeignete Reinzuchtapparate construirt, welche, einmal mit reiner Saat beschickt, häufig jahrelang in Betrieb gehalten werden, um ihnen in Perioden von ein und mehr Wochen die Betriebshefe zu entnehmen. Alle technisch vollkommen eingerichteten Brauereien arbeiten mit Reinzuchtapparaten, zu denen ihnen von den wissenschaftlich geleiteten Zuchtanstalten die Saat geliefert wird. Die Controlle der Reinheit wird ebenfalls von diesen Anstalten ausgeübt, grosse Brauereien haben dazu bacteriologisch ausgebildete Betriebschemiker.

Die mit Reinzuchtapparaten ausgestatteten Brauereien liefern wiederum Saathefe gegen Geld und gute Worte an andere Betriebe; genug, man kann sagen, dass in den hervorragenden Bierländern, vermöge des Wanderns der Hefe von Brauerei zu Brauerei, nur noch mit Reinhefe gearbeitet wird.

Anders liegt es für die Brennereien; für diese ist in Deutschland eine Centralzuchtanstalt hier in Berlin eingerichtet; die Rasse II des Vereins der Spiritusfabricanten geht in Korn- und Kartoffel-Brennereien, die Rasse V an die Hefebrennereien. Sie werden nach dem System der Schnellgährung hergestellt, welches Ihnen gezeigt wurde; der Versand geschieht in sterilen, 1 — 10 kg fassenden Blechbüchsen. Von der Rasse II ist in mehrjähriger Nachzucht, von einer einzelnen Stammzelle ausgehend, nun bereits das vierzehntausendste Kilo dem Gewerbe übergeben.

Da ein Kilo Hefe etwa 2 Milliarden Zellen enthält, und jedes Kilogramm abgegebene Reinhefe im Gewerbe selbst wieder schätzungsweise eine Nachkommenschaft von 4000 kg aufzuweisen hat, so kann man wohl von einer achtbaren Leistung der Stammzelle sprechen.

In der Weinbereitung hat sich die Entwickelung am spätesten gezeigt; naturgemäss, denn hier war wegen des Weincharakters an eine Sterilisirung des Mostes nicht zu denken, auch fortlaufende Züchtung der Hefe gab es nicht, denn nur einmal im Jahre wird gekeltert, und endlich ist eine Mannichfaltigkeit des Geschmackes, der Blume, gegeben, zurückzuführen nach Ansicht der Sachverständigen in der That auf eine ebenso grosse Mannichfaltigkeit der Hefen, dass die Weinhefenabgabe seitens der Zuchtstationen in Form von kleinen, in Gährung befindlichen Mengen Most (z. B. Geisenheim am Rhein) die Regel geworden ist. Dem wie üblich gekelterten Most wird der Inhalt des Saathefefläschchens zugegeben. Die Zahl der auf diese Weise in voller Sprosskraft zugegebenen Hefezellen ist ausreichend, um die Anfangsgährung rein zu halten und so dem Wein den gewollten Charakter mit Sicherheit zu verleihen.

Immerhin genügt zur Erreichung eines technisch vollkommenen Resultates nicht die reine Saat, eine vollkommene Asepsis ist auch bei sterilen Nährflüssigkeiten in der Industrie nicht durchführbar. Es kann auch für das ganze Jahr hindurch täglich frisch anzustellende Gährungen nicht fortgesetzt Originalreinhefe bereit gehalten werden; die Kosten würden zu grosse sein. Es ist daher erforderlich, in Brauereien wie in Brennereien die Hefe im Betriebe laufend weiter zu züchten. Beide Gewerbe haben hierzu Verfahren ausgebildet, welche, wie schon oben ausgeführt, als natürliche Systeme der Reinzucht sich erwiesen haben.

Ich will zunächst die Hefenzucht der Brennerei schildern: die Aufgabe ist, schädliche Spaltpilze sowohl, als ungeeignete Heferassen auszuschliessen, oder sofern sie sich eingeschlichen haben, wieder zu entfernen.

Unter den Spaltpilzen sind als die Hefe schädigend besonders die flüchtige Fettsäuren erzeugenden Pilze erkannt; diesen ist feindlich der Milchsäurepilz. Man impft daher zunächst diesen, von einer Zuchtanstalt bezogen, den Hefemaischen ein und lässt sie milchsauer werden, dann sterilisirt man die Maischen durch Erhitzen und kühlt zur Hefenaussaat auf passende Temperatur ab. Als Hefen sind nur solche geeignet, welche die Milchsäure zu ertragen und solche, welche einen hohen Alkoholgehalt, ohne Schaden zu nehmen, zu erzeugen vermögen. Also, wie wir zu sagen pflegen, »starken« Hefen ist der Vorrang zu geben. Die Aufgabe, die Starken zum Ueberwiegen zu bringen, scheint leicht zu lösen — sie ist es auch, nur wunderbar, dass die Brenner das Geheimniss schon kannten, ehe man etwas von Heferassen wusste. Das Verfahren besteht darin, dass man sehr concentrirte Maischen herstellt, diese sehr weit vergähren lässt, so dass ein hoher Alkoholgehalt von 9—10 pCt. entsteht, dann von dieser Gährflüssigkeit einen Theil abnimmt und ihn in solcher Menge einer

zweiten Zuchtflüssigkeit zusetzt, dass von vornherein ein Alkoholgehalt von 2.5 pCt. und mehr vorhanden ist. Es stirbt alles ab, was unter diesen Umständen nicht oder nur verkümmernd leben kann; die stärkeren überwuchern. In der That gelingt es durch zwei oder drei solcher »Führungen«, aus einem Gemisch von Hefe Frohberg und Rasse II die Bierhefe Frohberg vollständig zu beseitigen.

Schwerer ist schon zu verstehen, wie es gelingen kann, aus einem solchen Gemisch die schwache Hefe zum Ueberwuchern zu bringen, wie es im Brauereigewerbe nothwendig ist. Aber auch diese Aufgabe ist leicht gelöst. Jeder Heferasse kommt ein bestimmtes Klima zu, die Empfindlichkeit gegen unpassende Temperaturen ist eine grosse: die Brennereihefen sind Warmhefen, die Brauereiculturhefen solche mittleren Klimas, die Bierkrankheiten verursachenden wilden Hefen endlich Kalthefen.

Durch Einstellung der Temperatur auf 15° werden die Brauereiculturhefen zum Ueberwiegen gebracht, durch Temperaturen von 24° die Brennereihefen und durch solche von 5° die wilden Hefen. Aber diese Methode giebt nicht vollkommene Resultate, denn die Biergährung wird bei Temperaturen geführt, welche zwischen dem Klima der Cultur- und der wilden Hefen liegt. Als zweites Hülfsmittel kommt hinzu das »Satzverfahren«. Die Biergährung verläuft in fast klaren Flüssigkeiten, in ihnen bewegt sich das Gemisch von Hefenrassen, getrieben durch die von jeder einzelnen Zelle entwickelte Kohlensäure. Nach Verbrauch des das Bewegungsmittel liefernden Zuckers setzen sich diejenigen Hefen zuerst, welche ein geringes Gährvermögen besitzen oder durch grosse und schwere Zellen, auch Zellverbände den Bewegungen in der Flüssigkeit mehr Widerstand entgegensetzen. Genug, in dem »Satz«, der sich bildet, werden Schichten beobachtet, in der untersten schwache Zellen, welche überhaupt an der Bewegung nicht theilgenommen haben, in der dann folgenden die früh mit der Gährung aussetzenden, z. B. Hefe Saaz, dann die auch Maltodextrin vergährenden, z. B. Hefe Frohberg, und endlich liegen oben auf die letzten Vagabunden der kleinzelligen wilden Hefen. Die Schichten werden sorgfältig getrennt und nur die zur Fortpflanzung geeignete benutzt. Vollkommen gelingt die Trennung der Schichten, wenn man den Inhalt der Gährgefässe nach Absetzung je einer Schicht auf ein anderes überpumpt, in dem leeren Gefäss den betreffenden Satz zurücklassend.

In der That, auf diese Weise kann man durch wenige Führungen wilde Hefen vollständig aus den Culturhefen beseitigen.

Nimmt man noch einige Kunstgriffe aus der Mechanik des Hefelebens hinzu, so gelangen wir zu der Gährungsführung, welche einen kaum geahnten Grad der Reinheit und Bekömmlichkeit der alkoho-

lischen Getränke gewährleistet und zugleich den Höhepunkt der gewerblichen Leistung auf dem Gebiet der Gährungstechnik bedeutet.

Bewegung fördert die Diffusionsvorgänge, welche Voraussetzung für die Ernährung und die Gährwirkung des von der Zellhaut umschlossenen Hefeorganismus sind, ebenso die Abgabe der Umsatzstoffe; Bewegung verringert die durch Alkohol und Kohlensäure auf die Hefesprossung ausgeübte Hemmung. Die Bewegung wird geschaffen durch eine ausreichende Menge Saathefe oder Anstellung der Gährung durch in Gährung befindliche Flüssigkeit; in beiden Fällen wird die Sättigung der Würze oder der Maische mit Kohlensäure schnell erreicht, eine Uebersättigung verhindert und die durch Kohlensäureentbindung erzeugte Bewegung gefördert.

Die Bewegung ist aber auch ein Mittel im Kampf gegen fremde Organismen aller Art: wir wissen, dass Alkohol und Kohlensäure der Hefeentwickelung schädlich sind, mehr aber noch Fremdorganismen; wir nehmen an, dass die Mikroorganismen Stoffe bilden als Kampfmittel gegen Eindringlinge, wir vermuthen, dass sie specifische Kampfstoffe gegen bestimmte Organismen hervorbringen. Genug, der von vornherein in Ueberzahl vorhandene Organismus unterdrückt mit erstaunlicher Leichtigkeit Gegner, und dazu ist eine Vertheilung der Vertheidigungsstoffe nothwendig, und dieser dient die Bewegung. Die thätige Hefe lässt nicht leicht Anderes neben sich aufkommen, deshalb vermeidet man »todte Punkte« und sucht eine möglichst ununterbrochene Gährung herbeizuführen.

Aus allen diesem ergiebt sich die »rationelle« Gährführung, deren Ratio die moderne mikrobiologische Forschung festgestellt hat, deren Grundzüge jedoch ein altes Erbe der Gährungsgewerbe sind[1]).

Es möge verstattet sein, noch einen Ausblick zu versuchen. Die aus der Praxis der Gährungsgewerbe abgeleiteten, nunmehr wissenschaftlich begründeten Gesetze der »natürlichen Reinzucht« sind einer vielseitigen Anwendung fähig: sie sollten in der Hygiene nicht unbeachtet bleiben, sie werden in der Agriculturbiologie sicher grosse Dienste leisten: sie lehren einen Mikroorganismus durch den andern vertreiben, sie beweisen, dass der Kampf in merkwürdig kurzer Zeit zur Vernichtung des Gegners führen kann. Was kann die Impfung des Ackers mit »Stickstoffpilzen« helfen, wenn nicht das Klima für ihre Weiterentwickelung im Boden gegeben ist, wenn wir nicht wissen,

[1]) Nicht zu vergessen ist hierbei, dass gelegentlich zwei Organismen in Symbiose zusammenwirken, so z. B. Hefe- und Milchsäure-Gährung im Berliner Weissbier; nicht zu vergessen auch, dass die Anpassung auch bei den Mikroorganismen eine grosse Rolle spielt, und dass dem Hefeleben angepasste Sarcinen daher in der Biergährung, der angepasste Milchsäurepilz in der Brennerei schwer zu vertreibende Gäste sind.

mit welchen Gegnern sie es zu thun haben und wie ihnen hierbei zu Hülfe zu kommen ist.

Aber fast will es scheinen, dass dies weite Gebiet von der Aussicht übertroffen wird, welche die Entwickelung der Enzymforschung gewährt.

Wir wissen ja leider noch herzlich wenig, denn wer giebt uns die chemische Zusammensetzung der Enzyme, wer schliesst uns die Ursachen ihrer vielgestaltigen Wirkung auf? Wir wissen nicht einmal mit den Enzymen des Malzes Bescheid; die Peptase kennen wir kaum; ist die Bildung von löslicher Stärke, Dextrin, Malto-Dextrin, Maltose auf die in verschiedenem Grade auftretende Wirkung eines einheitlichen Enzyms zurückzuführen oder giebt es eine Dextrinase und eine Maltase?

Durch wiederholte Fällung mit Alkohol einer wässrigen Lösung glaubte man der reinen Diastase näher zu kommen, obwohl ihre verzuckernde Kraft mit jeder Behandlung abnimmt. Welche Irrungen! Sollte die Osmose die Möglichkeit der Trennung bieten, welche Beijerink und Wysman in der That zur Aufstellung der Dextrinase geführt hat?

Und nun ist die Zymase ein anderes Wesen wie die wasseraddirenden Enzyme; sie zeigt, wie die Natur spielend kleine Wärmetönungen als Kraftquelle nehmend, complicirte Umsetzungen hervorbringt, aber unter Hülfe eines Stoffes. Wird er ein einheitlicher sein? Greifen mehrere Kräfte zugleich an? Werden die verschiedenen Hefe-rassen unterscheidbare Zymasen haben? Wann wird das den Zucker in Milchsäure aufspaltende Enzym des Milchsäurepilzes gefunden werden?

Aber immer bleiben wir noch auf dem Gebiete der Analyse, die Wasseraddition, die Spaltung ist das Gebiet, auf dem wir Wissende zu sein glauben! Der Schritt muss auf die Synthese gerichtet werden, und ich wage die Hoffnung auszusprechen, dass es uns bald gelingen möge, aus den Monosacchariden die Polysaccharide zu bilden.

Wir sehen, dass in der Natur, so im Malze[1]), fast neben einander bald aus Stärke Dextrose, Rohrzucker und wieder rückwärts Rohrzucker und Stärke gebildet werden! Wie durch Buchner aus der Lebenskraft die Zymase entbunden ist, so wird es auch gelingen, der lebenden Zelle das aufbauende Enzym zu entreissen.

Doch was wäre mit diesem Schritt erreicht! Es bleibt noch viel zu thun, denn wer will sich vermessen, die Enzyme selbst synthetisch aufzubauen!

[1]) Grüss.

## 325. A. Pinner: Ueber Verbindungen von Chloral mit Formaldehyd.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 11. Juli.)

Seit längerer Zeit bemühe ich mich vergebens, den Aldehyd der Trichlormilchsäure, $CCl_3 . CH(OH) . CHO$, zu gewinnen, um ihn als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Stoffe verwerthen zu können. Ich habe deshalb versucht, Chloral und Formaldehyd mit einander zu vereinigen, habe auch mehrere Verbindungen beider darstellen können, aber dieselben sind von völlig anderer Beschaffenheit, als von einem Aldehyd zu erwarten wäre.

Chloralhydrat löst sich in 40-procentiger Formaldehydlösung in grossen Mengen auf, es findet jedoch selbst nach langer Zeit kaum eine Reaction zwischen beiden Stoffen statt. Setzt man als condensirendes Mittel ein wenig Kaliumcarbonat hinzu, so wirkt dieses, wie vorauszusehen war, weit früher auf eine entsprechende Menge Chloral spaltend in Chloroform und Ameisensäure ein, als es zur verdichtenden Wirkung gelangen kann. Zusatz von etwas Salzsäuregas zur Lösung von Chloral in Formaldehyd übt auch nach langer Zeit anscheinend gar keine Wirkung aus. Leitet man Formaldehydgas in wasserfreies Chloral, so löst es sich sehr reichlich auf, allmählich scheidet sich fester Metaformaldehyd aus und beim Erwärmen destilliren Chloral und Formaldehyd über.

Anders als Salzsäure verhält sich concentrirte Schwefelsäure. Löst man Chloralhydrat in etwas mehr, als der äquimolekularen Menge 40-procentiger Formaldehydlösung auf (2 Th. in 1 Th. $CH_2O$), und fügt concentrirte Schwefelsäure zur klaren Lösung hinzu, so findet unter starker Erwärmung, die zweckmässig durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser zu mildern ist, Trübung statt, welche so lange beim Umschütteln verschwindet, bis auf 100 g Chloralhydrat etwa 60 g Schwefelsäure zugesetzt worden sind. Nun scheidet sich ein sehr dickes, zähes, völlig farbloses Oel am Boden des Gefässes aus, welches aus einer Verbindung von Chloral und Formaldehyd besteht, aber nicht näher untersucht werden konnte, weil alle Bemühungen, es zu reinigen, vergebens waren. Das Oel ist unlöslich in Wasser, wird aber durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zersetzt, indem es sich in seine beiden Bestandtheile zerlegt und löst. Es ist dies Verhalten leicht daran zu erkennen, dass das Oel einen sehr schwachen Geruch nach Chloral und Formaldehyd besitzt. Schüttelt man es aber mit Wasser, so nimmt das Wasser einen starken Geruch nach Formaldehyd an. In Alkohol und Aether ist das Oel sehr leicht löslich. Beim Erwärmen beginnt es bei ge-

wöhnlichem Luftdruck bei 96° zu sieden, d. h. bei dem Kochpunkt des wasserfreien Chlorals, und ist bis 100° völlig übergegangen. Das Destillat riecht stark nach Chloral und Formaldehyd zugleich und in ihm entsteht schnell ein reichlicher Niederschlag von Metaformaldehyd. Im luftverdünnten Raum siedet das Oel bei niedrigerer Temperatur (55—65°), aber auch hier besteht das Destillat aus Chloral und Formaldehyd. Es versteht sich von selbst, dass dieses Oel bei seinem leichten Zerfall in die beiden Bestandtheile mit Alkalien sofort Chloroform abspalten lässt.

Fügt man aber zu der Lösung von Chloralhydrat in Formaldehyd mehr, als die oben angegebene Menge Schwefelsäure hinzu, so findet bei jedem neuen Zusatz Erwärmung statt, bis auf 100 g Chloralhydrat etwa 300 g Schwefelsäure angewendet worden sind. Die Oelabscheidung hat sich anscheinend nicht verändert, nur schwimmt jetzt das Oel auf der schwerer gewordenen Säurelösung. Lässt man, am besten unter Hinzufügung von etwa 350 g Schwefelsäure auf 100 g Chloralhydrat, die Flüssigkeit stehen, so beobachtet man schon nach wenigen Stunden das Auskrystallisiren feiner Nadeln, und nach 24 Stunden ist die ganze Oelschicht zu einem harten weissen Krystallkuchen erstarrt. Man lässt zweckmässig noch einen Tag stehen, saugt an der Luftpumpe zunächst die starke schwefelsaure Mutterlauge ab und wäscht die Krystallmasse mit Wasser. Diese Masse besteht aus drei Verbindungen, einer in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslichen, bei 189° schmelzenden, in stark glänzenden, rhombischen Prismen krystallisirenden Substanz aus gleichen Molekülen Chloral und Formaldehyd zusammengesetzt: $C_2HCl_3O + CH_2O = C_3H_3Cl_3O_2$, aber doppelt so grosser Molekulargrösse, wie die Molekulargewichtsbestimmung ergeben hat, also $C_6H_6Cl_6O_4$; einer zweiten, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Wasser) weit leichter löslichen, bei 129° schmelzenden, in glänzenden rhombischen Blättern krystallisirenden Substanz, aus zwei Molekülen Chloral und einem Molekül Formaldehyd zusammengesetzt: $2\,C_2HCl_3O + CH_2O = C_5H_4Cl_6O_3$ und auch von dieser Molekulargrösse; während in den Mutterlaugen eine harzige Substanz zurückbleibt, die auch nach langem Stehen nicht krystallisirt und aus deren Analyse nicht mit Sicherheit auf ihre Individualität geschlossen werden kann. Die entstandenen Verbindungen sind keine Aldehyde (bei der Oxydation werden sie vollständig verbrannt), besitzen kein Hydroxyl (sie sind unlöslich in Alkalien, reagiren auch bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat oder Zinkchlorid, durchaus nicht) und zeichnen sich durch sehr grosse Beständigkeit aus. Sie sind vollkommen unlöslich in Wasser, in Säuren, Alkalien, die hochschmelzende Verbindung kann mit alkoholischer Kalilauge

gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden, ebenso mit Anilin, mit Phenylhydrazin. Aber bei allen Zersetzungen, welche bewerkstelligt werden konnten, wird entweder nur ein Chlor der $CCl_3$-Gruppe ausgetauscht, während die beiden anderen Chlor unberührt bleiben, oder es findet völlige Spaltung statt, sodass nur die Umwandlungsproducte der beiden Bestandtheile erhalten werden. In keinem Falle konnte die Abspaltung von Chloroform oder Ameisensäure beobachtet werden. Es verhalten sich also diese Verbindungen ähnlich wie die durch Condensation von Chloral mit aromatischen Kohlenwasserstoffen von v. Baeyer dargestellten Substanzen (vergl. diese Berichte 6, 223).

Die chemischen Veränderungen erfolgen wie gesagt nur sehr schwer. Kocht man die hochschmelzende Verbindung $C_6H_6Cl_6O_4$ in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub (mit Natrium und Alkohol findet wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nur sehr unvollkommen Reaction statt), so erhält man daraus eine bei 87° schmelzende Verbindung $C_6H_8Cl_4O_4$, welche durch Zinkstaub nicht mehr verändert wird. In gleicher Weise entsteht aus der bei 129° schmelzenden Substanz $C_5H_4Cl_6O_3$ nur eine bei 68° schmelzende Verbindung $C_5H_6Cl_4O_3$. Es wird also bei dieser kräftigen Reduction für jedes $CCl_3$ nur ein Chlor durch Wasserstoff ersetzt.

Mit Natriumalkoholat auf 100° erhitzt, entsteht aus der hochschmelzenden Substanz als Hauptproduct eine bei 114° schmelzende Verbindung $C_6H_6(OC_2H_5)_2Cl_4O_4$ neben einer zweiten bei 106° schmelzenden $C_6H_4Cl_4O_4$, welche im Exsiccator unter Entwickelung stechenden Geruchs sich zersetzt.

Interessant ist die durch Kali bewirkte Zersetzung. Wird die Substanz mit 3 Mol. Kaliumhydroxyd und der 4—5-fachen Menge Anilin 5—10 Minuten lang gekocht, so findet, sobald die Masse genügend heiss geworden ist, eine ziemlich energische Reaction statt und es entsteht, indem zuerst aus jedem $CCl_3$ ein Chlor durch Hydroxyl ausgetauscht wird und die so entstandene Verbindung Wasser abspaltet, bei 106° schmelzendes $C_6H_4Cl_4O_4 = (CCl_2 : CO + CH_2O)_2$, welches in untergeordneter Menge auch bei der Einwirkung von Natriumalkoholat sich bildet:

$$C_6H_6Cl_6O_4 + 2KHO = C_6H_6(OH)_2Cl_4O_4 + 2KCl$$
$$C_6H_6(OH)_2Cl_4O_4 = C_6H_4Cl_4O_4 + 2H_2O.$$

Genau die gleiche Reaction kann man bei der bei 129° schmelzenden Verbindung $C_5H_4Cl_6O_3$ bewerkstelligen, wenn man sie mit alkoholischer Kalilauge kocht. Sie liefert alsdann die Verbindung $C_5H_2Cl_4O_3$.

Wenn man aber die hochschmelzende Verbindung, welche $(CCl_3CHO + CH_2O)_2$ zusammengesetzt ist, oder das durch HCl-Ab-

spaltung daraus entstandene $C_6H_4Cl_4O_4$ mit einem grossen Ueberschuss von Kali und Anilin erhitzt, so entsteht unter sehr energischer Reaction oxalsaures Anilin. Diese im ersten Augenblick überraschende Reaction ist leicht zu erklären. Zunächst bildet sich selbstverständlich die Verbindung $(CCl_2:CO + CH_2O)_2$, welche, in ihre beiden Componenten zerfallend, aus $CH_2O$ Ameisensäure und Methylalkohol entstehen lässt:

$$2\,CH_2O + H_2O = CH_4O + CH_2O_2,$$

während aus $CCl_2:CO$ durch Anlagerung von Wasser zunächst $CCl_2H.CO_2H$, Dichloressigsäure, sich bildet, die in $COH.CO_2H$, Glyoxylsäure, übergeht, welche ihrerseits unter dem Einfluss des Kaliumhydrats in Glykolsäure und Oxalsäure zerfällt.

Durch alkoholisches Ammoniak wird die hochschmelzende Substanz erst bei 200°, die niedrig schmelzende bei 150 – 160° angegriffen. Beide liefern hierbei im Wesentlichen stickstofffreie Producte. Gleichzeitig entstehen aber in äusserst geringer Menge nach Pyridin riechende Körper, deren Isolirung nicht möglich war.

Aus der hochschmelzenden Verbindung $C_6H_6Cl_6O_4$ entsteht eine bei 130° schmelzende, mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtige Verbindung $C_6H_{10}Cl_6O_6$, es haben sich also $2\,H_2O$ angelagert. Dagegen bildet sich aus der niedriger schmelzenden Verbindung $C_5H_4Cl_6O_3$, in Folge von Abspaltung von Salzsäure, eine nicht ganz rein erhaltene, bei 69° schmelzende Substanz $C_5H_3Cl_5O_3$.

Verschiedene Versuche, in einer der beiden Verbindungen Chlor durch stickstoffhaltige Radicale zu ersetzen, hatten keinen Erfolg.

Es wurde auch eine Reihe von Versuchen unternommen, um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen etwa die bei 129° schmelzende Verbindung $C_5H_4Cl_6O_3$ als Hauptproduct erhalten werden könnte. Allein weder durch Aenderung der Mengenverhältnisse zwischen Chloralhydrat und Formaldehyd, noch durch Aenderung der Menge Schwefelsäure, noch durch Aenderung der Zeitdauer der Einwirkung (zwischen 24 Stunden und 14 Tagen), noch durch verlangsamten Zusatz der Schwefelsäure konnte diese Verbindung anders als in untergeordneter Menge (10 – 20 pCt. von der hochschmelzenden) erhalten werden. Die Ausbeute an dem Gemisch beider lässt nichts zu wünschen übrig, man erhält nahezu die berechnete Menge.

Aus den erwähnten Reactionen lässt sich die Constitution der beiden Additionsproducte von Formaldehyd und Chloral mit Sicherheit ableiten. Das gewöhnliche Formaldehyd ist, wie meist nicht genügend berücksichtigt wird, Methylenglykol, $CH_2(OH)_2$, und lediglich dieses wirkt auf das Chloral, damit ein Acetal liefernd.

Es entsteht anscheinend zunächst Chloralmethylenglykolat:

$$CCl_3 . CHO + CH_2(OH)_2 = CCl_3 . CH<^{O.CH_2.OH}_{OH},$$

welches mit einem zweiten Molekül Chloral sich vereinigt:

$$CCl_3 . CH<^{O . CH_2 . OH}_{OH} + CCl_3 . CHO$$
$$= CCl_3 . CH<^{O . CH_2 . O}_{OH \quad HO}>CH . CCl_3;$$

dieses zweite Zwischenproduct verbindet sich mit einem zweiten Molekül $CH_2(OH)_2$ zum Acetal, $CCl_3 . CH<^{O . CH_2 . O}_{O . CH_2 . O}>CH . CCl_3$, während ein kleinerer Theil durch die concentrirte Schwefelsäure Wasser abspaltet und in $CCl_3 . CH<^{O . CH_2 . O}_{\quad\quad O\quad\quad}>CH . CCl_3$ übergeht.

Es könnte auffallend erscheinen, dass diese Verbindungen, welche dieselbe Constitution besitzen, welche man dem Paraldehyd und dem Metachloral zuschreibt, so ausserordentlich beständig sind und in keiner Weise in die Bestandtheile zerlegt werden können. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die gewöhnlichen Acetale des Chlorals, welche sehr wenig bekannt sind und welche ich jetzt darzustellen mich bemühe, ähnliche Festigkeit zu besitzen scheinen [1]).

Was die etwas schwierige Benennung der hier zu beschreibenden einzelnen Verbindungen betrifft, möchte ich vorschlagen, da andere ähnliche Verbindungen sich wahrscheinlich werden gewinnen lassen, den achtgliedrigen Ring $CH_2<^{O . CH_2 . O}_{O . CH_2 . O}>CH_2$ als Tetroxan, und den sechsgliedrigen Ring $CH_2<^{O . CH_2}_{O . CH_2}>O$ als Trioxin zu bezeichnen. Die Verbindung $C_6H_6Cl_6O_4$ oder $CCl_3 . CH<^{O . CH_2 . O}_{O . CH_2 . O}>CH . CCl_3$ würde Hexachlordimethyltetroxan, die durch Reduction daraus gewonnene Verbindung $C_6H_8Cl_4O_4$ »Tetrachlordimethyltetroxan«, die durch Salzsäureabspaltung entstandene Verbindung $C_6H_4Cl_4O_4$

[1]) Ich möchte hier beiläufig bemerken, dass die Darstellung der Acetale des Chlorals erhebliche Schwierigkeiten darbietet. In der Literatur sind mehrere Trichloracetale beschrieben, welche nicht mit Sicherheit Acetale des Chlorals sind. Nur wenn man von Chloral selbst ausgeht, kann man die Constitution des Acetals als zweifelfrei erachten.

Nach den bisher bekannten Methoden lassen sich aus Chloral die Acetale nicht darstellen. Weder die von E. Fischer und G. Giebe jüngst veröffentlichte Methode mittels Salzsäure, noch die von L. Claisen angegebene mittels Orthoameisensäureester lassen Acetal in irgend untersuchbarer Menge entstehen. Durch Anwendung von Schwefelsäure als Condensationsmittel können Acetale in sehr schlechter Ausbeute erhalten werden. Es soll darüber später Mittheilung gemacht werden.

»Tetrachlordimethentetroxan« zu benennen sein. Ferner würde die Verbindung $C_5H_4Cl_6O_3$ oder $CCl_3 . CH<\begin{matrix}O . CH_2\\O . CH\end{matrix}>\begin{matrix}O\\CCl_3\end{matrix}$ Hexachlordimethyltrioxin, die Verbindung $C_5H_6Cl_4O_3$ Tetrachlordimethyltrioxin, die Verbindung $C_5H_2Cl_4O_3$ Tetrachlordimethentrioxin genannt werden können. Die Bezeichnung Trioxin ist dem Worte Triazin nachgebildet.

## Experimenteller Theil.

### Hexachlordimethyltetroxan.

2 Theile Chloralhydrat werden in einem Theile 40-procentigem Formaldehyd gelöst, dazu in einzelnen Portionen von etwa 20—50 g unter jedesmaligem guten Durchschütteln 7 Theile concentrirte Schwefelsäure gesetzt, indem man das Gefäss zur Vermeidung zu starker Erwärmung in kaltes Wasser stellt. Die in zwei Schichten sich trennende Flüssigkeit schüttelt man von Zeit zu Zeit durch, namentlich wenn die obere Schicht sehr zähe zu werden beginnt, damit nicht eine sehr harte, schwer aus dem Gefäss ohne Zertrümmerung des letzteren entfernbare Kruste, sondern ein gleichmässiger Krystallbrei sich bildet. Nach 2 bis 3 Tagen saugt man den Brei ab, wäscht die Krystallmasse mit Wasser, trocknet sie oberflächlich und entfernt die leichter löslichen Antheile, namentlich die zweite Verbindung $C_5H_4Cl_6O_3$ durch zwei- bis drei-maliges Ausziehen mit dem halben Gewicht Aether. Der in Aether unlöslich gebliebene Antheil wird am besten aus kochendem Eisessig umkrystallisirt.

Er bildet stark lichtbrechende, durchsichtige, glänzende Prismen, ist garnicht in Wasser, wenig in kaltem, sehr schwer in kochendem Alkohol und Aceton, etwas leichter in heissem Benzol und Ligroïn, sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Eisessig löslich und schmilzt bei 189°. Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt sich die Substanz fast unzersetzt, indem zugleich der stechende Geruch nach Formaldehyd auftritt. Gegen Alkalien und gegen Säuren ist sie sehr beständig, erst in hoher Temperatur wird sie von den ersteren unter Ersatz eines Chloratoms aus jedem $CCl_3$ angegriffen. Auch bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff wird nur ein Cl durch H ausgetauscht. In heisser essigsaurer Lösung wird sie durch Chromsäure zu Kohlensäure verbrannt.

0.2216 g Sbst.: 0.1675 g $CO_2$, 0.0398 g $H_2O$.
0.1984 g Sbst.: 0.4844 g AgCl.

$C_6H_6Cl_6O_4$. Ber. C 20.33, H 1.69, Cl 59.91.
Gef. » 20.61, » 1.99, » 60.4.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde durch die Siedepunktserhöhung in Benzollösung mit dem vor Kurzem von W. Lands-

berger beschriebenen[1]), sehr bequemen Apparat ausgeführt. Es wurden kleine, in $^1/_{20}{}^0$ getheilte Thermometer benutzt, obwohl bei den untersuchten Substanzen eine Differenz von etwa $0.01^0$ einen Fehler von etwa 15 Einheiten bewirkt.

0.5221 g in 15.52 g Benzol gelöst bewirkten eine Siedepunktserhöhung von $0.26^0$.

0.4104 g in 19.4 g Benzol gelöst bewirkten eine Erhöhung von $0.187^0$

Molekulargew. Ber. 355. Gef. 341, 328.

Tetrachlordimethyltetroxan,

$$CHCl_2 . CH<\begin{matrix}O . CH_2 . O\\O . CH_2 . O\end{matrix}>CH . CHCl_2.$$

Wird die vorhergehend beschriebene Verbindung in warmem Alkohol vertheilt und Natrium hinzugesetzt, so findet von Anfang an eine heftige Wasserstoffentwickelung statt, aber erst nach längerer Einwirkungsdauer zeigt eine Probe nach Zusatz von Wasser etwas stärkere Chlorreaction, während der grösste Theil der Substanz unverändert geblieben ist. Es wurde deshalb die Verbindung in kochendem Eisessig gelöst und Zinkstaub hinzugefügt. Auch hier findet von Anfang an starke Wasserstoffentwickelung statt. Es wurden auf ein Theil der Substanz etwa 2 Theile Zink angewendet. Dann wurde heiss filtrirt und zum Filtrat das gleiche Volumen heissen Wassers hinzugefügt. Beim Erkalten scheiden sich weisse feine Nadeln aus, die unlöslich in Wasser, leicht löslich, namentlich in der Wärme, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sind und bei $87^0$ schmelzen.

0.2596 g Sbst.: 0.2422 g $CO_2$, 0.0702 g $H_2O$.

0.1797 g Sbst.: 0.3628 g AgCl.

$C_6H_8Cl_4O_4$. Ber. C 25.17, H 2.80, Cl 49.65.

Gef. » 25.79, » 3.03, » 49.91.

Dioxäthyltetrachlordimethyltetroxan,

$$CCl_2(OC_2H_5) . CH<\begin{matrix}O . CH_2 . O\\O . CH_2 . O\end{matrix}>CH . CCl_2(OC_2H_5).$$

Wird das Hexachlordimethyltetroxan mit starkem Natriumalkoholat (auf 1 Molekül der Chlorverbindung ca. 3—4 Atome Natrium in der 15-fachen Menge Alkohol gelöst) in geschlossenem Rohr unter häufigem Schütteln 10 Stunden lang auf $100^0$ erhitzt, so findet man nach dem Erkalten eine fast nur aus Kochsalz bestehende Ausscheidung. Die stark alkalisch-alkoholische Lösung wurde mit etwas Wasser versetzt, durch die Lösung Kohlensäure geleitet, die Masse durch Abdampfen von Alkohol befreit und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Der ungelöst gebliebene Theil wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Er

[1]) Diese Berichte 31, 458.

bildet in kaltem Alkohol schwer lösliche, kurze, dicke, stark glänzende, zu Krusten vereinigte Prismen, die bei 114° schmelzen.

0.2229 g Sbst.: 0.2627 g $CO_2$, 0.0903 g $H_2O$.

0.2237 g Sbst.: 0.3481 g AgCl.

$C_{10}H_{16}Cl_4O_6$. Ber. C 32.09, H 4.28, Cl 37.97.
Gef. » 32.14, » 4.55, » 38.49.

In der Mutterlauge befindet sich in kleiner Menge das Tetrachlordimethentetroxan.

Tetrachlordimethentetroxan,

$$CCl_2 = C<\begin{matrix}O \cdot CH_2 \cdot O\\ O \cdot CH_2 \cdot O\end{matrix}>C = CCl_2.$$

Wendet man statt des Natriumalkoholats alkoholische Kalilauge an und erhitzt unter Schütteln 10 Stunden lang auf 100°, so erhält man, neben der vorhergehenden Verbindung, das Tetrachlordimethentetroxan. Besser jedoch ist es, dieses Letztere in folgender Weise herzustellen. Man erhitzt 3 Theile Hexachlordimethyltetroxan, 2 Theile in kleine Stücke zerschlagenes festes Kaliumhydroxyd und 10—15 Theile Anilin am aufsteigenden Kühler vorsichtig, bis eben Reaction eintritt. Es findet, wenn die Temperatur auf etwa 150—160° gestiegen ist, lebhaftes Kochen statt, nach dessen Beendigung man noch 5—10 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man die Masse mit Wasser, säuert mit Salzsäure stark an und krystallisirt den ungelöst bleibenden Theil wiederholt aus Alkohol und Petroleumäther um.

Die Substanz bildet lange, farblose Nadeln oder dicke Prismen, ist schwer in der Kälte, leicht in der Hitze in Alkohol, Holzgeist, Petroleumäther etc. löslich und schmilzt bei 106°.

0.3687 g Sbst.: 0.3460 g $CO_2$, 0.0428 g $H_2O$.

$C_6H_4Cl_4O_4$. Ber. C 25.53, H 1.42.
Gef. » 25.59, » 1.29.

Wird jedoch statt der angegebenen Gewichtsmengen Hexachlordimethyltetroxan und Kali, d. h. 1 Mol. $C_6H_6Cl_6O_4$ zu 2 Mol. KHO, auf 1 Theil der Chlorverbindung 2 Theile Kaliumhydroxyd genommen, im Uebrigen wie oben beschrieben verfahren, so ist, sobald die Temperatur hoch genug gestiegen ist, die Reaction noch lebhafter, der Geruch nach Isonitril stärker, aber beim starken Ansäuern löst sich, abgesehen von etwas dunklem Harz, Alles auf. Setzt man zu der filtrirten Lösung, am besten in der Wärme, vorsichtig Ammoniak, bis die Reaction nur noch schwach sauer ist, so krystallisirt langsam in kleinen Warzen oder auch in dicken Nadeln eine Substanz heraus, die schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in den kochenden Flüssigkeiten ist und bei 174—175° unter Aufschäumen schmilzt. Die Verbindung erwies sich durch die Analyse und durch ihr Verhalten als oxalsaures Anilin.

0.1905 g Subst.: 0.4208 g $CO_2$, 0.1058 g $H_2O$.
0.1753 g Subst.: 15.0 ccm N (15°, 763 mm Bar.).

$C_{14}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 60.87, H 5.80, N 10.15.
Gef. » 60.24, » 6.17, » 10.06.

Wird die Substanz im Kölbchen zum Schmelzen erhitzt, so spaltet sich Wasser ab, das geschmolzene Zersetzungsproduct erstarrt sehr bald und zeigt sich nun als fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in heissem Benzol, schwer löslich in heissem Xylol, aus welchem es umkrystallisirt wurde und bei 245—246° schmolz. Das ist aber der Schmelzpunkt des Oxanilids.

Dasselbe oxalsaure Anilin erhält man, wenn man das Tetrachlordimethentetroxan, $C_6H_4Cl_4O_4$, mit dem gleichen Gewicht festem Kali und 4 Theilen Anilin zum Kochen erhitzt.

Chloralmethylenglykolat, $CCl_3.CH<^{O.CH_2.OH}_{OH}$.

Erhitzt man Hexachlordimethyltetroxan mit alkoholischem Ammoniak auf 200° (bei 160—180° bleibt der grösste Theil der Chlorverbindung unverändert), so scheidet sich beim Erkalten der braun gewordenen Flüssigkeit in dicken Prismen ein Körper aus, der bei 130° schmilzt und von dem auf Zusatz von Wasser noch mehr ausfällt. Die Flüssigkeit riecht nach Pyridinbasen. Da der feste Körper durch Umkrystallisiren nicht farblos zu erhalten war, wurde er im Wasserdampfstrom überdestillirt, wobei er nur langsam überging, während ein Theil als dunkles Harz zurückblieb. Der überdestillirte Theil bildet feine, weisse Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist sich lösen, bei etwa 95° erweichen, langsam bis 120° schmelzen und obige Zusammensetzung besitzen.

0.2292 g Subst.: 0.1542 g $CO_2$, 0.0546 g $H_2O$.
0.1650 g Subst.: 0.3699 g AgCl.

$C_3H_5Cl_3O_3$. Ber. C 18.46, H 2.56, Cl 54.48.
Gef. » 18.35, » 2.64, » 55.46.

Hexachlordimethyltrioxin, $CCl_3.CH<^{O.CH_2}_{O.CH}>O>CCl_3$.

Wie oben erwähnt, entsteht diese Verbindung in kleinerer Menge bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung von Chloralhydrat in Formaldehyd und befindet sich in dem ätherischen Auszug des Rohproducts. Man verdampft die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um.

Er bildet durchsichtige, dicke, farblose, rhombische Platten, ist ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Aceton, leicht

in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Ligroïn, sehr leicht in Aether und Benzol löslich und schmilzt bei 129°.

0.1948 g Sbst.: 0.1318 g $CO_2$, 0.0276 g $H_2O$.
0.1085 g Sbst.: 0.282 g AgCl.

$C_5H_4Cl_6O_3$. Ber. C 18.46, H 1.23, Cl 65.54.
Gef. » 18.46, » 1.57, » 64.30.

0.4191 g brachten in 14.15 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0.28° hervor.

Mol.-Gew. Ber. 325. Gef. 282.

Wird die Substanz in 6 Th. heissem Eisessig gelöst, zu der Lösung $1^1/_2$ Th. Zinkstaub in kleinen Antheilen hinzugefügt und nach Beendigung der Reaction und nach Zusatz von etwas Wasser die Flüssigkeit heiss filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten allmählich in langen, dünnen und breiten, glänzenden Nadeln das

Tetrachlordimethyltrioxin, $CHCl_2 . CH<\begin{matrix}O . CH_2\\O . CH\end{matrix}>O\atop CHCl_2$,

aus, welches, ausser in Wasser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, bei 67—68° schmilzt und im Exsiccator unter Verbreitung eines höchst stechenden Geruches ($CH_2O$) langsam verdunstet. Es zersetzt sich also anscheinend in seine beiden Bestandtheile $CHCl_2 . CHO$ und $CH_2O$.

0.2556 g Sbst.: 0.2204 g $CO_2$, 0.0668 g $H_2O$.

$C_5H_6Cl_4O_3$. Ber. C 23.44, H 2.34.
Gef. » 23.52, » 2.90.

Löst man das Hexachlordimethyltrioxin in heissem Alkohol, fügt höchst concentrirte Kalilauge (ca. 3—4 Mol.) hinzu und kocht die klare Lösung, so scheidet sich bald Chlorkalium aus. Nach 10—15 Minuten langem Kochen lässt man erkalten. Dabei scheidet sich in langen gezackten Blättern das

Tetrachlordimethentrioxin, $CCl_2=C<\begin{matrix}O . CH_2\\O . CH\end{matrix}>O\atop C=CCl_2$,

aus, welches in Weingeist, Aceton, Benzol etc. namentlich in der Wärme leicht löslich ist und bei 75—79° schmilzt. Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich leicht flüchtig. Beim Aufbewahren zersetzt es sich innerhalb einiger Monate, indem es zerfliesst, beim Oeffnen des Gefässes raucht und intensiv nach Phosgen riecht. Macht man die stark sauer gewordene Flüssigkeit alkalisch, so erstarrt ein Theil wieder zu sternförmigen Prismen.

0.2628 g Sbst.: 0.2257 g $CO_2$, 0.0285 g $H_2O$.

$C_5H_2Cl_4O_3$. Ber. C 23.81, H 0.79.
Gef. » 23.42, » 1.2.

Erhitzt man Hexachlordimethyltrioxin mit alkoholischem Ammoniak 10—12 Stunden auf 150—160° (bei weniger hoher Temperatur findet kaum Einwirkung statt), so erhält man, indem nur ein Molekül Salzsäure abgespalten wird, das

Pentachlordimethyltrioxin, $CCl_3 . CH<\begin{matrix}O . CH_2\\O\end{matrix}>\begin{matrix}O\\C<\\CCl_2\end{matrix}$.

Das stark nach Pyridinbasen riechende Reactionsproduct wurde, da es dunkelbraun gefärbt war, im Wasserdampfstrom überdestillirt, wobei die erwähnte Verbindung in farblosen Blättchen und breiten Nadeln leicht überging. Sie ist unlöslich in Wasser, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 67—69°. Sie ist nicht in völlig reinem Zustande erhalten worden, sondern enthielt noch geringe Mengen unveränderten Ausgangsmaterials.

0.1500 g Sbst.: 0.1099 g $CO_2$, 0.0281 g $H_2O$.
0.1298 g Sbst.: 0.3271 g AgCl.

$C_5H_3Cl_5O_3$. Ber. C 20.79, H 1.04, Cl 61.53.
Gef. » 19.98, » 2.08, » 62.34.

Es ist jedoch auch möglich, wenn auch nicht recht wahrscheinlich, dass gleichzeitig eine Reduction stattgefunden hat und die Verbindung

$$C_5H_5Cl_5O_3 = CCl_3 . CH<\begin{matrix}O . CH_2\\O . CH\end{matrix}>\begin{matrix}O\\CHCl_2\end{matrix}$$

zusammengesetzt ist. Sie würde dann enthalten:

C 20.65, H 1.72, Cl 61.10 pCt.

---

Der oben erwähnte harzige Körper ist seinem Chlorgehalt nach $C_5H_6Cl_6O_4$ zusammengesetzt, würde also Dichloralmethylenglykolat, $CCl_3CH<\begin{matrix}O . CH_2 . O\\OH\quad\quad HO\end{matrix}>CH . CCl_3$, sein:

0.5919 g Sbst.: 1.4829 g AgCl.

$C_5H_6Cl_6O_4$. Ber. Cl 62.10. Gef. 61.98.

Doch muss es bei den physikalischen Eigenschaften des Körpers dahingestellt bleiben, ob er thatsächlich die angesprochene Verbindung ist. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er auch beim Erwärmen nicht verändert, also nicht in das bei 130° schmelzende Trioxin übergeführt, durch Kochen mit Kalilauge und etwas Alkohol wird er in Oxalsäure und Glykolsäure zerlegt.

Es ist auffallend, dass das oben erwähnte Chloralmethylenglykolat, ebenso der hier erwähnte Körper, falls er Dichloralmethylenglykolat sein sollte, ganz andere Eigenschaften besitzen wie Chloralalkoholat, namentlich den Zerfall in Chloroform nicht zeigen. Jedoch scheint bei den Chloralalkoholaten der Zersetzung durch Alkali die Zersetzung

durch Wasser in Alkohol und Chloralhydrat voranzugehen und das letztere erst in Chloroform und Ameisensäure zu zerfallen, während bei den hier beschriebenen Körpern zunächst HCl abgespalten wird.

## Schlussbemerkungen.

Aus den vorstehend mitgetheilten Thatsachen ist zu entnehmen, dass aus Chloral und Formaldehyd nicht die einfache Verbindung $CCl_3 . CH<\overset{O}{\underset{O}{>}}CH_2 = C_3H_3Cl_3O_2$, sondern die bimolekulare, $C_6H_6Cl_6O_4$, entsteht. Es scheint überhaupt, als ob durch Sauerstoff zusammengehaltene Ringe mit weniger als fünf Gliedern wenig existenzfähig sind. Weder Oxalsäure noch Malonsäure vermögen Anhydride zu bilden, die Möglichkeit der Anhydridbildung beginnt bei der Bernsteinsäure, welche einen fünfgliedrigen Ring schliessen lässt. Die Lactonbildung beginnt bei den $\gamma$- und $d$-Oxysäuren, wobei fünf- und sechsgliedrige Ringe entstehen. Bei der Glykolsäure ist das sogenannte Glykolid nicht $\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CO\end{matrix}\!>\!O$, sondern $\begin{matrix}CH_2 . O . CO\\ \cdot\\ CO . O . CH_2\end{matrix}$ mit sechsgliedrigem Ring, ebenso wie das Lactid $\begin{matrix}CH_3 . CH . O . CO\\ \cdot\\ CO . O . CH . CH_3\end{matrix}$ ist. Ob das Aethylenoxyd und das Propylenoxyd die ihnen zugeschriebenen Constitutionsformeln $\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!>\!O$ und $\begin{matrix}CH_3 . CH\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!>\!O$ besitzen, ist mit Sicherheit nicht erwiesen. Es ist nicht unmöglich, dass sie ungesättigte Alkohole sind, $CH_2 : CH . OH$ (Vinylalkohol) und $CH_3 . CH : CH . OH$. Aber auch wenn in ihnen ringförmige Bindung angenommen werden muss, ist die molekulare Spannung, die Leichtigkeit, mit welcher der Ring sich öffnet, grösser als bei Trimethylen, da das Aethylenoxyd sogar Metallsalze zersetzt, um Glykolacylhydrine zu bilden. (Das Trimethylenoxyd ist zu wenig bekannt, um als Beispiel verwendet werden zu können.)

Dreigliedrige Ringe, in welchen zwei Glieder aus Sauerstoff bestehen, sind nicht bekannt, ebenso wenig viergliedrige Ringe dieser Art. Ob dreigliedrige Ringe, in welchen ausser Kohlenstoff Sauerstoff und Stickstoff sich befinden, existenzfähig sind, ist mit Sicherheit nicht bekannt, obwohl man den $\beta$-Aldoximäthern die Constitution $\begin{matrix}R_2C\!-\!\!-\!NR\\ \diagdown\ \diagup\\ O\end{matrix}$ zuschreibt. Dagegen scheinen viergliedrige Ringe mit Sauerstoff und Stickstoff als Bindegliedern leichter zu entstehen und beständiger zu sein, wie die Betaïne zeigen, deren Constitution $\begin{matrix}R_2C . CR_2\\ \cdot\\ O . NR_3\end{matrix}$ sein muss, falls sie monomolekular sind. Daraus ist zu schliessen, dass die Valenzrichtungen beim Sauerstoff einen Winkel mit einander bilden, welcher

nahezu gleich demjenigen ist, welcher für die Valenzrichtungen beim Kohlenstoff und Stickstoff anzunehmen ist. Denn fünf-, sechs- (und mehr-) gliedrige Ringe mit einem oder mit mehreren Sauerstoffatomen als Bindegliedern bilden sich bekanntlich äusserst leicht (Anhydride, Lactone u. s. w.) Es ist deshalb in hohem Maasse wahrscheinlich, dass bei allen mehrwerthigen Elementen, soweit deren Fähigkeit zur Ringschliessung bekannt ist, die Valenzen unter nahezu gleichen Richtungen sich äussern, obwohl es schwierig ist einzusehen, weshalb die zwei Valenzen des Sauerstoffs ähnlich sich richten müssen, wie die drei Valenzen des Stickstoffs oder die vier des Kohlenstoffs.

---

## 326. Erich Harnack: Ueber das Verhalten des Schwefels im aschefreien Albumin verglichen mit dem in den Halogeneiweisskörpern.

[Aus dem pharmakolog. Institut zu Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 21. Juli.)

Das von mir durch Versetzen reinen Kupferalbumins mit kalter starker Natronlauge, Fällen des Gemisches durch Uebersäuern mit Salzsäure, Auswaschen und Dialysiren hergestellte aschefreie Albumin[1]), das später auch von Werigo[2]), Stohmann[3]) und Bülow[4]) eingehender untersucht worden ist, hat den vollen Schwefelgehalt des ursprünglichen Eieralbumins bewahrt. Nach genauen Schwefelbestimmungen, die ich selbst[5]) ausgeführt, ergab sich im Mittel ein Gehalt von 1.91 pCt. Schwefel, während Stohmann in ebenfalls sehr sorgfältigen Bestimmungen zu der Mittelzahl von 1.89 pCt. Schwefel gelangte. Sein Präparat war genau nach meinem Verfahren von Grübler hergestellt und erwies sich als völlig aschefrei, während das ursprüngliche Eieralbumin über 6 pCt. Asche enthielt. Es kann somit nicht die Rede davon sein, dass bei der Herstellung des aschefreien Albumins aus dem Eiereiweiss sich ein Theil des in letzterem enthaltenen Schwefels abgespalten hat, wie es bei Ueberführung des Albumins in Acidalbumin resp. Alkalialbuminat wohl ausnahmslos geschieht. Obgleich nun das aschefreie Albumin einen so hohen Schwefelgehalt besitzt und keinen Schwefel verloren haben

---

[1]) Vgl. Harnack, diese Berichte **22** (1889), 3046; **23** (1890), 3745; **25** (1892), 204.

[2]) Werigo, Pflüger's Archiv Bd. 48, 127.

[3]) Stohmann und Langbein, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. Bd. **44** (1891), 336.

[4]) Bülow, Pflüger's Archiv Bd. 58, 207.

[5]) Vgl. Harnack, diese Berichte **23** (1890), 40.

kann, so verhält sich der letztere doch in einer wichtigen Beziehung anders, als im genuinen Eiweiss. Während das letztere bekanntlich eine alkalische Bleioxydlösung beim Kochen ungemein rasch und intensiv schwärzt, fällt diese Reaction beim aschefreien Albumin vollständig negativ aus. Das nach meinem Verfahren hergestellte aschefreie Albumin besitzt somit zwar noch allen Schwefel des ursprünglichen Eieralbumins, aber nicht mehr in der bleischwärzenden Verbindungsform.

Diese Thatsache kann nur so gedeutet werden, dass bei der Herstellung meines aschefreien Präparates die unoxydirten Schwefelatome innerhalb des Eiweissmoleküls in die oxydirte Verbindungsform übergeführt worden sind. Demnach hat bei dem Herstellungsverfahren ein oxydirender Einfluss stattgefunden, durch welchen schwefelhaltige Atomgruppen des Moleküls zwar oxydirt, aber nicht abgespalten wurden, wie es bekanntlich schon beim blossen Erhitzen des Eiweisses (auf einige 50°) geschieht. Bei meinem Verfahren zur Herstellung des aschefreien Präparates wird jede Erhitzung vermieden, aber das Gemisch von Kupferalbumin und starker Lauge blieb über Nacht in der Kälte stehen, und dabei findet also doch ein mässiger oxydirender Einfluss statt, der das Eiweiss da angreift, wo es gegen oxydirende Einflüsse am empfindlichsten ist, nämlich an dem unoxydirten Schwefel. Ob der Oxydationsvorgang, der durch die stark alkalische Reaction wohl erleichtert wird, nur durch den Luftsauerstoff veranlasst wird oder ob das Kupferoxyd sich auch dabei betheiligt, muss zunächst dahingestellt bleiben, doch erscheint letzteres nicht gerade unwahrscheinlich. Werigo (loc. cit.) nahm auf Grund seiner Untersuchungen an, dass irgend eine, jedoch von ihm nicht genauer ermittelte, chemische Umwandlung des Eiweissmoleküls schon bei der Ausfällung durch die Metallsalzlösungen eintritt, also die Metallalbuminate bereits kein unverändertes Albumin mehr enthalten. Die Annahme ist indess, wenigstens in dieser Allgemeinheit, wohl nicht zutreffend: ein von mir hergestelltes, sehr reines Bleialbuminat schwärzte alkalische Bleioxydlösung beim Kochen sehr rasch und intensiv. Indess könnte das Kupferoxyd, das sich dem Eisenoxyd darin ähnlich verhält, eventuell stärker oxydiren. Kupfer-, Zink- und Platin-Albuminate, die ich prüfte, schwärzten nicht; daher würde es vielleicht rathsam sein, zur Herstellung des aschefreien Albumins statt vom Kupfer- vom Blei-Albuminat auszugehen und letzteres durch Kohlensäure resp. Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Das wäre im Wesentlichen das Verfahren, nach welchem Würtz[1]) schon im Jahre 1844 ein zwar nicht aschefreies, aber doch aschearmes Albumin hergestellt hat.

[1]) Citirt von Schmiedeberg, Archiv f. exper. Pathologie und Pharmakologie Bd. 39, 53.

Die Metallalbuminate als »Alkalialbuminate« zu bezeichnen, wozu Werigo geneigt ist, ist jedenfalls unrichtig; denn letztere sind viel schwefelärmer und ihre Entstehung setzt weit eingreifendere Einwirkungen auf das ursprüngliche Eiweissmolekül voraus. Das ursprüngliche Eiereiweiss ist selbst ein Metallalbuminat, und das schwere Metall verdrängt nur den Kalk und die anderen fixen Basen, wenn dabei auch eventuell, je nach der Natur des angewendeten Metalloxydes, ein leicht oxydirender Einfluss stattfinden kann. Werigo's Irrthum bestand meines Erachtens nur darin, dass er nicht genügend zwischen Acidalbumin und Säureverbindungen der Eiweisskörper, zwischen Alkalialbuminaten und Basenverbindungen der Eiweisskörper unterschied. Nicht jedes Säure-Eiweiss ist ein »Acidalbumin«, nicht jedes Metall-Eiweiss ein »Alkalialbuminat«. Dagegen kann ich die Meinung, mein aschefreies Eiweiss sei gänzlich unverändertes Albumin, nicht mehr aufrecht erhalten.

Dass das Eiereiweiss bei Herstellung des aschefreien Präparates in der That leicht anoxydirt wird, dafür sprechen auch die Ergebnisse der elementar-analytischen Untersuchung. Stohmann[1]) hat mein aschefreies Eiweiss vollständig analysirt und dabei folgende Werthe erhalten:

C 52.02, H 6.86, N 14.89, S 1.94, O 24,29 pCt.

Dagegen fand er in genuinem Eieralbumin (auf aschefrei berechnet):

C 52.95, H 7.50, N 15.19, S 1.51, O 22.85 pCt.

Darf man nun auch auf geringfügige Differenzen der elementaranalytischen Resultate keinen allzu grossen Werth legen, zumal das erstere Päparat ohne Zweifel reiner war als das letztere (daher jedenfalls in letzterem der zu niedrige Werth für Schwefel, wahrscheinlich wegen Verunreinigung mit Globulinen), so ergiebt sich doch so viel, dass das aschefreie Albumin an Sauerstoff reicher und daher an Kohlenstoff und Wasserstoff ärmer ist, als das genuine Eiereiweiss. Um eine blosse Hydratation des letzteren bei Entstehung des ersteren kann es sich unmöglich handeln. Damit stimmt auch die von Stohmann (loc. cit.) ermittelte Thatsache überein, dass der Wärmewerth des aschefreien Albumins etwas niedriger ist, als der des genuinen Eiereiweisses; ersterer beträgt pro Gramm durchschnittlich 5553, letzterer 5735 Calorien, d. h. das Eiweiss hat etwa 3 pCt. seines Wärmewerthes eingebüsst. Das aschefreie Albumin hat durch die Oxydirung des Schwefels einen etwas mehr säureartigen Charakter

[1]) Stohmann hat ein salzsäurehaltiges Präparat (mit etwa 2.5 pCt. Chlor) analysirt und nicht das dialysirte, chlor- und asche-freie, in Wasser unlösliche Präparat; die Zahlen sind von mir auf chlorfreie Substanz umgerechnet, daher die kleine Differenz gegen die oben angegebene Zahl für Schwefel.

gewonnen (Ueberführung von — SH in — $SO_2H$ oder — $SO_3H$-Gruppen), ohne doch die erhebliche Umwandlung zum Acidalbumin erlitten zu haben, dessen typische Eigenschaften wesentlich andere sind. Trotzdem wissen wir, dass das aschefreie Albumin sich etwa nach Art der Amidosäuren nicht nur mit Basen, sondern auch mit Säuren zu festen Verbindungen zu vereinigen vermag. Beide Arten von Verbindungen des an sich unlöslichen aschefreien Albumins sind in Wasser löslich, und zwar wird die saure Verbindung sowohl durch überschüssige Säure als auch durch kleine Mengen beliebiger Neutralsalze gefällt, dagegen nicht durch Alkohol, Aether, Phenol etc., während die basische Verbindung auch durch Neutralsalze nicht gefällt wird.

Dass der unoxydirte, an sich so leicht abspaltbare Schwefel im Eiweissmolekül oxydirt werden kann, ohne dass eine Abspaltung schwefelhaltiger Atomgruppen einzutreten braucht, ist jedenfalls eine bemerkenswerthe Thatsache. Zur Entscheidung der weiteren Frage, wie sich der Eiweissschwefel gegenüber stärker oxydirenden Einflüssen verhält, dürfte ein Vergleich mit den bei der Herstellung von Halogeneiweisskörpern gewonnenen Erfahrungen von weiterem Interesse sein.

Der letztere Gegenstand ist neuerdings in zahlreichen Untersuchungen behandelt worden, von denen ich nur die Arbeiten von Blum und Vaubel[1]), Hofmeister[2]) und von Hopkins und Pinkus[3]) hervorheben will. Während Boehm und Berg[4]) (im Jahre 1876) durch Jodirung von Eiweiss nur lockere Jodalbuminate erhalten zu haben angaben, wissen wir jetzt genau, dass sich die Halogene in sehr beträchtlichen Mengen und in feste intramolekulare Bindung in das Eiweissmolekül einführen lassen[5]). Ganz unverändert bleibt dabei freilich das Eiweissmolekül nicht, und besonders beachtenswerth erscheint eben in dieser Hinsicht das Verhalten des Schwefels.

---

[1]) Blum und Vaubel, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. Bd. 56, 393 und Bd. 57, 365 (1898). — Blum, Münchener med. Wochenschr. 1896, No. 45.

[2]) Hofmeister, Zeitschr. f. physiolog. Chemie Bd. 24 (1898), 159.

[3]) Hopkins und Pinkus, diese Berichte 31 (1898), 1311.

[4]) Boehm und Berg, Archiv f. exper. Pathologie und Pharmakologie Bd. 5 (1876), 329.

[5]) Solche Verbindungen werden bereits auch technisch hergestellt: dazu gehören indess die Helfenberg'schen »Eigon«-Präparate nicht, obschon sie es zu sein behaupten. Nach meinen eigenen Untersuchungen enthalten sie den weitaus grössten Theil ihres Jodes in lockerer Verbindung als Jodwasserstoff resp. Jodalkali, und höchstens einen geringen Bruchtheil in fester intramolekularer Bindung. Wesentlich anderer Art sind unter den technischen Producten die »Albacid«-Präparate von L. W. Gans in Frankfurt a/M.

Der unoxydirte Schwefel des Eiweissmoleküls wird anfangs, ähnlich wie bei der Bereitung des aschefreien Albumins, nur oxydirt: kein Halogeneiweiss enthält mehr bleischwärzenden Schwefel (Hopkins und Pinkus), obwohl der Schwefelgehalt anfangs unverändert zu bleiben scheint (Hofmeister). Bei stärkerer Einwirkung der Halogene aber kommt es stets zu einer Abspaltung schwefelhaltiger Atomgruppen, und die Halogeneiweisskörper werden immer schwefelärmer. Vergleicht man die von den verschiedenen Untersuchern gewonnenen Schwefelzahlen, so scheint Folgendes sich zu ergeben: zuvörderst wird augenscheinlich $^1/_3$ des Gesammtschwefels (aus dem Eiereiweiss) abgespalten, man erhält Halogeneiweisskörper von etwa 1.1—1.2 pCt. Schwefel (Hopkins und Pinkus), sodann wird auch das zweite Drittheil abgespalten, was Producte von ca. 0.6 pCt. Schwefel ergiebt, und endlich scheint der Schwefel vollständig abgespalten zu werden (Blum und Vaubel).

Hieraus ergiebt sich aber mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass in dem Moleküle des Eieralbumins (wie ich es schon früher betont habe)[1]), mindestens drei Atome Schwefel enthalten sind, was für das Molekulargewicht des Albumins ein Minimum von annähernd 5000 ergeben würde. Ich habe früher etwa 4800 berechnet, und zu genau derselben Zahl ist Werigo auf ganz anderem Wege, wenn auch vom aschefreien Albumin ausgehend, gelangt. Freilich bleibt es immer noch fraglich, ob diese Molekulargrösse nicht noch mit 2 oder mehr zu multipliciren ist. Verbindungen mit 7—8 pCt. Jod (Hopkins und Pinkus) würden, soweit das Molekül noch im Wesentlichen ungespalten ist, auch drei Atome Jod enthalten. Allerdings können bei energischer Einwirkung der Halogene völlig gespaltene Producte entstehen, und das ist dann wohl immer der Fall, wenn der Schwefelgehalt fast gleich Null geworden ist. Dass dann der Charakter des gewonnenen Körpers nicht wesentlich geändert sein sollte, wie Blum und Vaubel angeben, ist freilich schwer begreiflich.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass nach Untersuchungen von Folin[2]) auch Deuteroalbumosen, die aus Peptongemengen isolirt waren, frei von bleischwärzendem Schwefel, ja nach der Meinung des Autors wahrscheinlich überhaupt schwefelfrei sind. Das wäre freilich für die Frage nach der Wiederassimilation der Verdauungsproducte im lebenden Organismus von erheblichem Interesse, und der Verfasser bemerkt ganz richtig, dass, wenn aus schwefelhaltigem Material sich schwefelfreies abspaltet, daneben auch schwefelreichere Producte auftreten müssen. Ich möchte dazu noch die Bemerkung beifügen, dass

[1]) Vgl. Harnack, diese Berichte 23 (1890), 43.
[2]) Folin, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 25 (1898), 152.

wenn ich in meiner Mittheilung über das Jodospongin[1]) darauf hingewiesen habe, dass der Schwefelgehalt genuiner Eiweisskörper im Allgemeinen ihrer Molekulargrösse umgekehrt proportional ist, dieser Satz selbstverständlich nicht für Spaltungsproducte gültig ist, bei deren Entstehung andererseits schwefelreiche Atomgruppen abgespalten werden. Dann kann natürlich trotz geringerer Molekulargrösse der Schwefelgehalt weniger hoch oder selbst gleich Null sein.

Halle, im Juli 1898.

---

## 327. Karl Brunner: Ueber die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Zu meiner in der ersten Mittheilung[2]) erwähnten Synthese der Fischer'schen Base habe ich noch hinzuzufügen, dass sich diese Base aus dem Methylphenylhydrazon des Methylisopropylketons, ausser durch Anwendung von alkoholischer Chlorzinklösung, auch durch die Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Säure und sogar von ätherischer Oxalsäurelösung bildet, wenn man die Mischung des Hydrazons mit diesen Säurelösungen bei Zimmertemperatur ca. 24 Stunden stehen lässt.

Bei der Anwendung von alkoholischer Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure bleibt das Salz der Base in Lösung und kann daraus durch Aether gefällt werden; ätherische Oxalsäurelösung und alkoholische Jodwasserstoffsäure hingegen scheiden die bezüglichen Salze der Fischer'schen Base aus.

Das mit alkoholischer Schwefelsäure entstandene und mit Aether gefällte Salz ist ein saures Sulfat, wie denn überhaupt nur ein saures Sulfat nach dem Vereinigen der Fischer'schen Base mit alkoholischer Schwefelsäure auskrystallisirt. Dieses Salz schmilzt bei 201° und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}N . H_2SO_4$.

Ber. $H_2SO_4$ 36.2. Gef. $H_2SO_4$ 36.1.

### Darstellung des Jodides der Fischer'schen Base aus dem Methylisopropylmethylphenylhydrazon mit Jodwasserstoffsäure.

Von den genannten Säuren giebt die alkoholische Jodwasserstoffsäure wegen der Schwerlöslichkeit des Jodides mit guter Ausbeute sogleich ein reines Salz; sie ist deshalb zur Darstellung der Fischer-

[1]) Vgl. Harnack, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 24 (1898), 412.

[2]) Diese Berichte 31, 612.

schen Base aus Methylisopropylmethylphenylhydrazon den anderen, vorher genannten Säuren und auch entschieden dem alkoholischen Chlorzink vorzuziehen.

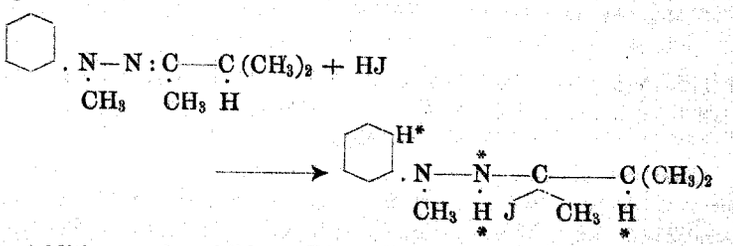
So entstanden z. B. aus 10 g des genannten Hydrazons, das mit einer abgekühlten Mischung von 10 g farbloser Jodwasserstoffsäure von 1.96 spec. Gewicht und 20 ccm Weingeist von 96 pCt. drei Tage hindurch im gut verschlossenen Gefässe bei Zimmertemperatur hingestellt wurde, 10 g reines Jodid. Letzteres war nach dem Einstellen des Gefässes in Eiswasser auf der Saugplatte gesammelt und mit Aether gewaschen worden. Das mit Aether vermischte Filtrat schied noch 1 g desselben, jedoch etwas braun gefärbten Salzes ab. Eine nicht unbedeutende Menge des Jodides war noch in Lösung geblieben, konnte jedoch selbst nach dem Verdunsten im Vacuum, wobei neben würfelförmigen Krystallen von Jodammonium eine braune, klebrige Masse zurückblieb, die sicher, wie der charakteristische Geruch beim Uebergiessen mit Kalilauge verrieth, noch das Jodid der Fischer-schen Base enthielt, unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel nicht mehr rein erhalten werden.

Berücksichtigt man, dass aus 10 g Hydrazon der Berechnung nach 15.8 g Jodid der Fischer'schen Base entstehen konnten und thatsächlich 11 g krystallisirtes Jodid erhalten wurden, dabei überdies noch eine nicht unbedeutende Menge desselben Salzes in Lösung blieb, so ist diese Darstellung des Jodides eine so vollständige und glatte, dass es gerechtfertigt erscheint, für den Process die Gleichung aufzustellen:

$$C_{12}H_{18}N_2 + 2HJ = NH_4J + C_{12}H_{16}NJ.$$

Wie dabei der Indolinring, der nach meiner Auffassung diesem Jodide zu Grunde liegt, unter gleichzeitiger Bildung von Jodammonium zu Stande kommt, ist noch nicht aufgeklärt.

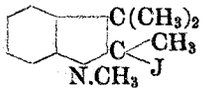
Am nächsten läge es, anzunehmen, dass sich zunächst die Elemente von Jodwasserstoff unter Lösung der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoff-Atom anlagern und so nach folgendem Schema:

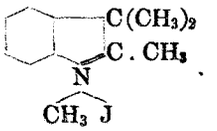


ein Additionsproduct bilden. Dieser Process würde der Zurückführung des Hydrazons in das der Phenylhydrazonbildung zu Grunde gelegte aldehydammoniakartige Additionsproduct, welches in diesem Falle die

Zusammensetzung $C_6H_5 . NH . NH . C(OH)(CH_3) . CH(CH_3)_2$ hätte, vollkommen entsprechen.

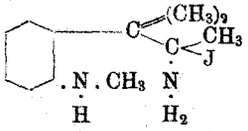
Spaltet diese Verbindung, ähnlich wie bei dem Vorgange der Indolbildung aus Phenylhydrazonen, die in obiger Structurformel mit Sternchen bezeichneten Elemente als Ammoniak ab [1]), so könnte der Rest nach gegenseitiger Bindung der freien Affinitäten eine Verbindung von der Constitutionsformel I [2]) liefern.

I. 

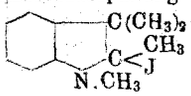
II. 

In Anbetracht der Unmöglichkeit, dass ein Körper von der Formel I sich wie ein Salz verhält, dass ein ebenso constituirtes Sulfat, Oxalat und Ferrocyanid bestehen kann, betrachte ich dieselbe als Pseudoform, der die stabile Form II entspricht [3]).

[1]) Ich fasse diesen auffälligen Process als Analogon der von Täuber (diese Berichte **24**, 200, **25**, 131) beobachteten Bildung von Carbazol aus *o*-Diamidodiphenyl auf, indem ich annehme, dass obige Verbindung, als Hydrazonverbindung aufgefasst, durch die alkoholische Jodwasserstoffsäure, der Benzidinumlagerung ähnlich, jedoch nur in eine Orthoverbindung, nämlich in



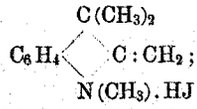
übergeht. Diese Verbindung könnte, entsprechend der Carbazolbildung aus *o*-Diamidodiphenyl, unter Ammoniakabspaltung in



übergehen.

[2]) Eine entsprechende Formel stellte G. Plancher auf, um den bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Methylketol erfolgten Uebergang in das entsprechende »Alkylenindolin« zu erklären. Diese Berichte **31**, 1490 u. f.

[3]) Dem Verhalten eines wahren Salzes könnte durch die Annahme, dass eine Verbindung der Formel I Jodwasserstoff abspaltet und dann an den Stickstoff bindet, noch einfacher entsprochen werden. Das Jodid wäre dann das Jodhydrat einer tertiären Base und zwar



eine derartige Formel lässt sich aber nicht für die Salze der Indoliumbase aufstellen, welche bezüglich ihrer Eigenschaften, wie aus Folgendem hervorgeht, mit denen der Fischer'schen Base correspondiren.

Diese Formel habe ich für das Jodid der Fischer'schen Base in meiner ersten Mittheilung über diese Verbindung auf Grund der Synthese aus dem Methylphenylhydrazon des Isopropylmethylketons und auf Grund der auffälligen Uebereinstimmung zwischen den Salzen der Fischer'schen Base und meiner Indoliumbase[1]) aufgestellt.

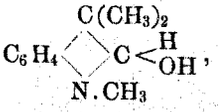
Die Uebereinstimmung der beiden Verbindungen zeigt sich in der Zusammensetzung der Sulfate, da in beiden Fällen nur saure Salze krystallisirt erhalten werden, in der Eigenschaft, durch Ferrocyankalium erst nach dem Ansäuern gefällt zu werden, und besonders aber in dem Verhalten zu Eisenchlorid und Salzsäure. Hier geben nämlich die salzsauren Lösungen beider Basen zunächst ölige Fällungen, welche beim Stehen im verschlossenen Gefässe allmählich krystallinisch werden.

Ich habe diese mit der Fischer'schen Base dargestellte Verbindung, weil ich keine Angabe über ihre Zusammensetzung vorfand, nach dem Abwaschen mit starker Salzsäure und Trocknen im Vacuum über Kalk, analysirt.

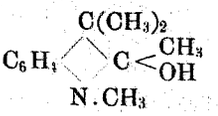
Sie hat die Zusammensetzung eines Doppelsalzes von der Formel:

$C_{12}H_{16}NCl + FeCl_3$. Ber. Fe 15.1, Cl 38.2.
Gef. » 14.9, » 38.0.

Gegen Laugen[2]) reagiren die Salze beider Basen in der Pseudoform I. Es entsteht aus dem Jodid der Indoliumbase das Indolinol der Formel



aus dem Jodid der Fischer'schen Base hingegen bildet sich, indem das entsprechende Indolinol der Formel



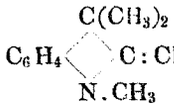
[1]) Monatsh. f. Chem. **17**, 253. Auch diese Base bildet sich schon bei Zimmertemperatur durch die Einwirkung von alkoholischer Jodwasserstoffsäure auf das Methylphenylhydrazon des Isobutyraldehydes.

Mit Silberoxyd geben die Jodidlösungen Flüssigkeiten von vorübergehender, gegen Lakmus alkalischer Reaction. Möglicher Weise entstehen, ähnlich wie bei den Jodalkylen des Antipyrins, unbeständige Ammoniumbasen. Knorr, Ann. d. Chem. **293**, 15.

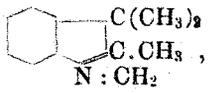
Mit Ferricyankalium und Kalilauge giebt das Jodid der Fischer'schen Base eine vorübergehende intensive Rothfärbung, übereinstimmend mit dem von Decker beschriebenen Verhalten der Chinoliniumjodide gegen diese Reagentien.

[2]) Ciamician, diese Berichte **29**, 2468; Piccinini, Gazz. chim. [1] **27**, 473.

— ähnlich der Umwandlung von Trimethylcarbinol in Isobutylen — Wasser abspaltet, eine Base von der Formel:



Diese Formel habe ich neben einer der Claus'schen Methylenformel der Chinoliniumbasen entsprechenden Constitutionsformel, nämlich:



für die Fischer'sche Base aufgestellt[1]).

[1]) Diese Berichte **31**, 614. Wenn G. Plancher (diese Berichte **31**, 1491, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei Vol. VII, 318) jetzt mittheilt, dass diese Formel schon früher von ihm in Betracht gezogen sei, und dass er die Synthese der Fischer'schen Base aus dem nach meinem (der Referent des Centralblattes für Chemie 1898, 1112, Zeile 17, nennt meine Darstellung irrthümlich das Verfahren von Plancher) Verfahren dargestellten »Indolenin« schon vor meiner Veröffentlichung ausgeführt habe, so ist dies für die Frage der Priorität durchaus belanglos. Denn thatsächlich wurde weder diese Formel noch meine Synthese von ihm vor meiner Mittheilung publicirt. Im Gegentheil findet sich mehrere Monate nach seiner Notiz (Chemiker-Zeitung 22, 37) eine im selben Institute von A. Piccinini ausgeführte Arbeit über die Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethyldihydrochinolin (Gazz. chim. Ital. 1898, I, Heft 3) vor, welche auch nicht eine Andeutung über die Möglichkeit dieser Formel bringt, sondern noch immer die Dihydrochinolinformel zur Grundlage hat. Ueberhaupt erlaubt Plancher's Synthese, welche erst mittels Jodmethyl, gleichgültig ob mit oder ohne Druck, zu Stande kam, in einem Gebiete, auf welchem die Jodmethylreaction schon mehrmals zu falschen Schlüssen führte, keinen Rückschluss auf die Constitution der Fischer'schen Base. Entsteht sie ja doch auch aus Trimethylindol mittels Jodmethyl ohne Druck! Lag etwa auch nach der Kenntniss dieser Bildungsweise meine Formel, also vor 10 Jahren, schon auf der Hand? Dass bei der Bildung der Fischer'schen Base aus den Indolen mit Jodmethyl eine Wanderung der Alkyle stattfinden muss, beweist ja schon die nach und nach zugegebene Bildung der Gruppe $-C(CH_3)_2-$: damit wird auch der 4. und 5. Satz der Einwendungen, die nach Plancher gegen meine Formel sprechen sollen (diese Berichte **31**, 1495), entkräftet. Die übrigen dort erwähnten Thatsachen, die gegen meine Formel sprechen sollen, sind zu sehr skizzenhaft, als dass man ihre Beweiskraft würdigen könnte. Dass meine Beweise gegen die Chinolinformel die »allereinfachsten« sind, spricht doch nicht gegen deren Werth; denn — simplex veri sigillum.

Bezüglich des Schlusssatzes (Plancher, l. c. 1495) bemerke ich, dass ich mir das Recht, auf einem Gebiete, das nur durch meine Verbindungen aufgeklärt wurde, mit meinen Methoden zu arbeiten, nie nehmen lasse.

Wiewohl ich schon damals der ersten Formel den Vorzug gab[1]), so schien mir es dennoch nothwendig, experimentell die Möglichkeit der zweiten Formel auszuschliessen.

Dies gelang mir durch den Nachweis, dass auch das Methylisopropyldiphenylhydrazon mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure ein Jodid liefert, aus dem Kalilauge eine der Fischer'schen ganz ähnliche Base abscheidet.

Darstellung des Jodides von Pr-1-*N*-phenyl-3.3-dimethyl-2-methylen-indolin[2]).

Durch mehrtägiges Stehenlassen einer Mischung von 17 g Diphenylhydrazin mit 10 g Methylisopropylketon wurde ein schwach braun gefärbtes Hydrazon erhalten, das mit Pottasche vom abgeschiedenen Wasser und durch Erwärmen im Vacuum bis 100° vom überschüssigen Keton befreit wurde. Da das Phenylhydrazon durch Destillation im Vacuum wegen der hierbei schon bei 140° nachweisbaren Ammoniakabspaltung nicht gereinigt werden konnte, so habe ich dasselbe (10 g) ohne weitere Reinigung mit einer abgekühlten Mischung von 15 g farbloser Jodwasserstoffsäure von 1.96 spec. Gewicht und 21 g absolutem Alkohol 24 Stunden hindurch bei Zimmertemperatur im verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Es zeigte sich hernach eine geringe Ausscheidung von Krystallen, die durch Zugabe von 50 ccm Aether und Einstellen in Eiswasser sich bedeutend vermehrte. Die Krystalle wurden auf der Saugplatte gesammelt und mit Aether abgewaschen. Die Menge der so gewonnenen Substanz betrug 6 g, ein Theil derselben war offenbar noch in Lösung geblieben. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist von 90 pCt. stellte sie schwach gelb gefärbte Krystallprismen dar, die bei 192° schmolzen und bei 195° unter Gasentwickelung sich zersetzten.

Die im Vacuum getrockneten Krystalle hatten die Zusammensetzung:

$C_{17}H_{18}NJ$. Ber. C 56.2, H 5.0, J 35.0.
Gef. » 56.3. 55.9, » 4.9, 5.2, » 34.8.

Das Jodid ist in kaltem Wasser schwer, in der Wärme, wobei sich die Lösung schwach trübt, leicht löslich. Kalilauge scheidet aus dieser Lösung eine flüssige Base von schwachem, Gewürz ähnlichem Geruch ab, die sich an der Luft bald fuchsinroth färbt.

Die rasch nach der Zersetzung des Jodides mit Kalilauge durch Ausschütteln mit Aether aufgenommene Base wurde nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und nach dem voll-

[1]) Sitzungsberichte des Vereines »Lotos« Bd. 18, 80. Prag, 19. März 1898.

[2]) Die Bezeichnung entpricht dem Vorschlage G. Plancher's (diese Berichte 31, 1493). Eine ausführliche Beschreibung dieser Base und ihrer Salze erfolgt demnächst in den Monatsheften für Chemie.

ständigen Vertreiben des Aethers durch mehrstündiges Erwärmen im Wasserstoffstrome analysirt. Das Resultat der Analyse stimmte mit der Formel

$C_{17}H_{17}N$. Ber. C 86.8, H 7.2.
Gef. » 85.7, » 7.1,

nur annähernd überein. Besser stimmende Zahlen erhielt ich nach vorausgegangener Destillation der Base im Vacuum in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei sie unter 32 mm Druck bei 183—185° überging und sich in der Vorlage als farbloses Oel, das selbst bei — 10° nicht erstarrte, verdichtete.

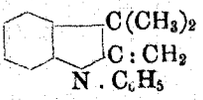
$C_{17}H_{17}N$. Ber. C 86.8, H 7.2.
Gef. » 86.8, » 7.3.

In ihren Eigenschaften zeigt die Base grosse Aehnlichkeit mit der Fischer'schen. Ausser der Rothfärbung beim Stehen an der Luft hat sie mit derselben noch die charakteristische Eigenschaft gemein, dass sie in salzsaurer Lösung mit concentrirter Eisenchloridlösung eine gelbe, ölige Fällung giebt, die langsam krystallinisch wird.

Mit ätherischer Pikrinsäurelösung vermischt, bildet die Base ein Pikrat, das sich als gelbes Oel abscheidet, welches nach längerem Stehen krystallisirt und dann zugespitzte, gelbe Krystallblättchen darstellt, die bei 111° ohne Gasentwickelung schmelzen.

Mit alkoholischer Schwefelsäure bildet die Base ein Sulfat, das sich erst nach Zusatz von Aether und zwar in Form von büschelförmig vereinigten Krystallnadeln abscheidet. Das über Schwefelsäure getrocknete Sulfat schmilzt bei 206° und zersetzt sich wenige Grade oberhalb dieser Temperatur unter Gasentwickelung. Ferrocyankalium erzeugt in den neutralen Lösungen der Base eine weisse Fällung, die nach Zugabe von Salzsäure sich bedeutend vermehrt.

Die Bildung dieser Base, welche in ihren Eigenschaften vollkommen der Fischer'schen Base entspricht, schliesst die für letztere aufgestellte Formel mit der an das Stickstoffatom gebundenen Methylengruppe aus. Dieser neuen Base muss, gemäss meiner für die Fischer'sche Base aufgestellten Formel, die Constitutionsformel




und die oben angegebene Benennung zukommen.

Prag, k. k. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel.

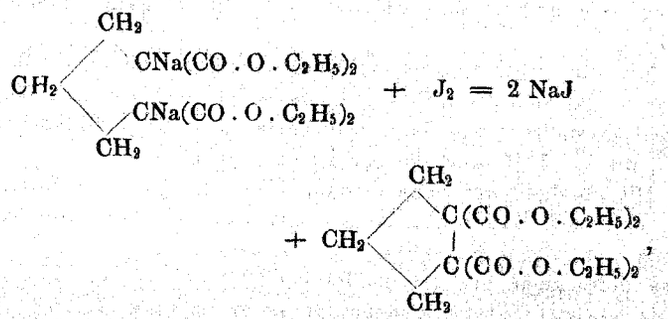
## 328. Karl Theodor Pospischill: Ueber die beiden stereoisomeren 1.3-Pentamethendicarbonsäuren.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig, Dissertation 1896, mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

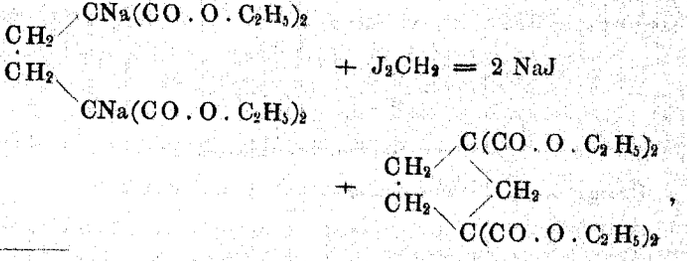
Seit A. v. Baeyer's erster Entdeckung[1]) stereoisomerer cyclischer Dicarbonsäuren, welche durch die Lagerung der beiden Carboxylgruppen auf derselben (*cis-cis*) oder verschiedener (*cis-trans*)-Seiten der Ringebene entstehen, ist bereits eine grössere Reihe analoger Isomerer gewonnen worden.

So hat W. H. Perkin jun., zuerst im Baeyer'schen Laboratorium, ausser Dicarbonsäuren des Tri- und Tetramethylens auch die 1.2-Pentamethylendicarbonsäuren[2]) dargestellt, indem er das Dinatriumderivat des Trimethen-Dimalonsäureesters durch Jod zum Ringschlusse brachte:



und von der, aus dem zunächst resultirenden, einheitlichen Pentamethylentetracarbonsäureester durch Verseifung entstehenden Tetracarbonsäure Kohlensäure abspaltete.

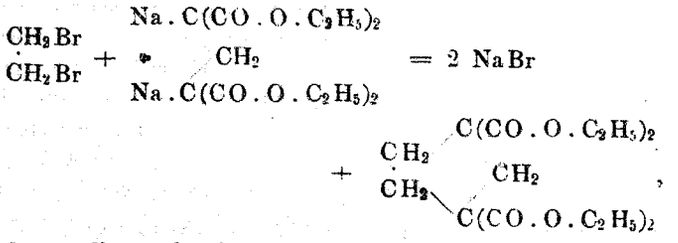
Die diesen isomeren 1.3-Dicarbonsäuren des Cyclopentans sollten sich aus der 1.1.3.3-Pentamethentetracarbonsäure gewinnen lassen, deren Aethylester entweder aus der Dinatriumverbindung des 1.1.4.4-Butantetracarbonsäureesters durch Methendijodür,



[1]) Ann. d. Chem. **245**, 169.

[2]) Journ. Chem. Soc. **1885**, 244 und **1894**, 586.

oder aus Dinatrium-1.1.3.3-Propantetracarbonsäureester durch Aethylendihaloïde,



wird dargestellt werden können.

Aus Butantetracarbonsäureester.

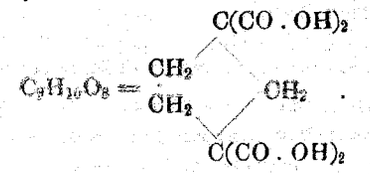
Diesen Ester erhält man nach Perkin jun. [1]) beim Kochen von Aethylendibromür mit 2 Mol. Natriummalonsäureester. Die Ausbeute ist allerdings gering, da weitaus zum grössten Theile neben Malonsäureester der Trimethen-1.1-Dicarbonsäureester entsteht. Der letztere lässt sich allerdings nach Perkin's späterer Mittheilung [2]) mit Natriummalonsäureester in Butantetracarbonsäureester verwandeln, welche Reaction in einem Processe abläuft, wenn man statt des Aethylenbromides das Chlorid anwendet [3]). Die Darstellung grösserer Mengen des benöthigten Ausgangsmateriales bietet danach keine Schwierigkeiten mehr.

Je 100 g des durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigten Butantetracarbonsäureesters wurden mit der Lösung von 13.3 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol und mit 77.5 g Methendijodür in verschlossenen Selterswasserflaschen im siedenden Wasserbade 10 Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit war die alkalische Reaction fast verschwunden. Die Hauptmenge des Alkohols wurde nun abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene bräunliche Oel mit Aether aufgenommen, abgehoben und nach dem Entfernen des Aethers mit Wasserdampf destillirt, bis eine geringe Menge unveränderten Methendijodürs vollständig übergetrieben war. Da sich eine Probe des jodfreien Rückstandes selbst bei der Destillation im Vacuum stark zersetzte, so wurde auf die Reindarstellung des Esters verzichtet, derselbe vielmehr direct mit 15-procentiger Kalilauge verseift. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde mit Salpetersäure neutralisirt und durch Bleinitrat ein sehr voluminöses Bleisalz gefällt, das nach völligem Auswaschen unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte

[1]) Diese Berichte 19, 2038.
[2]) Bone und Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 28, 108.
[3]) Perkin, ebenda 27, 572.

Flüssigkeit dunstet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer zähen Flüssigkeit ein, die allmählich zu einer weissen, sehr hygroskopischen Krystallmasse erstarrt. Da dieselbe noch geringe Mengen von Kaliumsalzen enthielt, wurde sie mit Aether ausgezogen und letzterer im trocknen Luftstrome verdunstet. Dabei schied sich wieder die Krystallmasse ab, die über Schwefelsäure auf porösen Thonplatten bis zu constantem Gewichte getrocknet, nach wiederholter gleichartiger Behandlung bald constant, bei 186—188° unter lebhafter Kohlensäureentwickelung schmolz und aschenlos verbrannte; sie ist die reine

Cyclopentan-1.1.3.3-Tetracarbonsäure,



Ber. C 43.90, H 4.07.
Gef. » 43.69, 43.75, » 4.22, 4.29.

Beim Titriren von 0.0940 g mit Zehntel-Normalkali wurden zur Neutralisation 0.0834 g Kaliumhydrat verbraucht, während die vierbasische Säure 0.0856 g verlangen würde. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung fand andauernde Kohlensäureentwickelung statt. Da die Tetracarbonsäure ja in die Dicarbonsäure verwandelt werden sollte, so wurden die von der Thonplatte aufgesogenen Mutterlaugen durch Wasser ausgezogen und — wie auch später neue dargestellte Mengen der Säure in wässriger Lösung direct auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand, der schon bei 145° unter Kohlensäureentwickelung schmolz, im Oelbade bis zu ruhigem Fluss auf 160° erhitzt. Die bräunliche Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch, löst sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, so gut wie nicht in Petroläther. Bei fractionirter Fällung der ätherischen Lösung durch Petroläther scheiden sich Oeltröpfchen ab, die zwar allmählich erstarren, sich aber weder von dem ursprünglichen Producte, noch von einander unterschieden. Daraus einheitliche Körper durch Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln darzustellen, erwies sich als unmöglich.

Anhydrid der *cis-cis*-Cyclopentan-1.3-Dicarbonsäure. Dagegen führte Essigsäureanhydrid zum Ziele. Als die durch Kohlensäure-Abspaltung erhaltene Rohsäure in letzterem in der Wärme gelöst worden war, schieden sich beim Eindunsten Krystalle ab, die nach dem Abpressen bei 159 — 161° schmolzen und unverändert flüchtig waren.

Es wurden nun 40 g dieser Rohsäure (aus 125 g rohem Tetracarbonsäureester erhalten) mit 150 g Essigsäureanhydrid für einige

Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten und dann Alles, was bis 140° überging, abdestillirt. Der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand wurde darauf unter einem Drucke von 90 mm rectificirt. Das Thermometer stieg rasch auf 215°. Von da an ging bis 225° fast alles (25 g) über, worauf nur eine geringe Menge verkohlter Substanz zurückblieb. Bei nochmaliger Destillation wurden 21 g unter dem gleichen Drucke zwischen 215° und 218° als vollständig farblose, krystallinische Masse erhalten, die aus warm gesättigter, ätherischer oder besser Essigester-Lösung in schönen glasglänzenden Tafeln von 160—161.5° Schmelzpunkt anschoss. Letzterer änderte sich bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht mehr.

Die neue Verbindung ist das Anhydrid des Cyclopentan-*cis-cis*-1.3-Dicarbonsäure, $C_7H_8O_3 = C_5H_8(CO)_2O$.

Ber. C 60.00, H 5.71.
Gef. » 59.77, 59.78, » 5.76, 5.66.

Die Krystalle sind monokline Tafeln, häufig in Zwillingsformen, die den bekannten Schwalbenschwanzzwillingen des Gypses sehr ähnlich sind.

Eine Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung ergab die Werthe 137 und 142, während der Formel $C_7H_8O_3$ die Zahl 140 zukommt.

Cyclopentan-1.3-*cis-cis*-Dicarbonsäure. In reinem Zustande ist das Anhydrid an feuchter Luft sehr beständig und löst sich auch in Wasser von gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam, viel schneller dagegen bei 50°. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich warzenförmige Aggregate oder einzelne Individuen glänzender flacher Prismen aus, die sich beim Verdunsten der Mutterlauge noch wesentlich vermehren. Die Verbindung wird direct rein vom Schmelzpunkt 120—121.5°, der sich nicht mehr ändert, erhalten und liefert zur Formel $C_7H_{10}O_4$ und $C_5H_8(CO.OH)_2$ stimmende Analysenzahlen.

Ber. C 53.16, H 6.33.
Gef. » 52.99, 53.06, » 6.38, 6.37.

Mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge titrirt, forderten 0.2881 g zur Neutralisation 0.2033 g (statt 0.2042 g nach der Theorie) Kaliumhydrat.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol und heissem Wasser, mässig in siedendem Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und unlöslich in Petroläther.

Obgleich sie quantitativ aus dem Anhydrid entsteht und sich ebenso leicht wieder in letzteres durch Essigsäureanhydrid verwandeln lässt, so geht sie doch beim Erhitzen nicht oder nur zum geringsten Theile in dieses über, sondern zersetzt sich oberhalb 300° unter Verkohlung. Als sie 4 Stunden lang auf 180° erwärmt wurde, trat keine merkbare Gewichtsabnahme ein. Als der etwas bräunliche

Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt war, schieden sich allmählich undeutliche Krystallisationen aus, die zwischen 80° und 100° schmolzen und durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol sich in zwei Bestandtheile zerlegen liessen, von denen der schwerer lösliche die unveränderte Säure von 120—121.5° Schmelzpunkt, der leichter lösliche eine Isomere von 87—88.5° Schmelzpunkt ist.

Cyclopentan-*cis-trans*-dicarbonsäure.

Die letztere Säure zeigte ebenfalls die der Formel $C_7H_{10}O_4$ entsprechende Zusammensetzung.

Ber. C 53.16, H 6.33.
Gef. » 52.47, 52.44, » 6.59, 6.47.

Beim Titriren verlangten 0.2774 g an Kaliumhydrat 0.1955 g statt 0.1966 g.

Weit besser und vollständiger liessen sich beide Säuren durch Tetrachlorkohlenstoff trennen. In der 250-fachen Menge des letzteren löst sich bei 60—65° fast nur das leichter lösliche Isomere auf und krystallisirt beim Erkalten innerhalb 12 Stunden nahezu vollständig in kleinen, flach prismatischen Krystallen wieder aus. Durch Wiederholung des Umkrystallisirens kommt sie sehr bald auf den constanten Schmelzpunkt 87—88.5°. Als 0.2 g in 500 g siedendem Tetrachlorkohlenstoff gelöst wurden, betrug die über Nacht bei 0° auskrystallisirte Menge 0.15 g. Von Wasser verlangte sie bei 20° nur ihr gleiches Gewicht zur Lösung.

Genau dieselbe partielle Isomerisirung erleidet die bei 120—121.5° schmelzende Säure, wenn man sie mit der 5-fachen Menge Wasser — oder noch besser Salzsäure — im zugeschmolzenen Glasrohre auf 180° erhitzt. Man erleidet dann keinerlei Verlust durch Verkohlung. Beim Oeffnen des wieder erkalteten Rohres ist kein Druck bemerkbar, die Lösung vollkommen ungefärbt. Nach dem Eindampfen im Wasserbade und schliesslich im Vacuumexsiccator über Aetzkali bleibt ein sich zwischen 95 und 103° verflüssigendes Gemisch zurück, das durch Tetrachlorkohlenstoff von 60° Temperatur leicht in die unlösliche Säure von 120—121.5° und die lösliche von 87—88.5° Schmelzpunkt getrennt werden kann. Letztere gab bei der Analyse noch bessere Zahlen als vorher.

Ber. C 53.16, H 6.33.
Gef. » 52.99, 53.06, » 6.78, 6.63.

Die Umwandlung erfolgt etwa zur Hälfte der angewandten *cis*-Säure.

Dass beide isolirte Säuren einheitliche Körper sind, ging auch aus dem normalen Gange der elektrischen Leitfähigkeits-Aenderungen mit steigender Verdünnung der wässrigen Lösung hervor.

In folgender Tabelle stehen unter a) die Werthe für die Säure vom Schmelzpunkt 120—121.5°, unter b) diejenigen für die niedriger (87—88.5°) schmelzende Säure.

| v | $\mu$ | | m | | 100 k = K | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | a) | b) | a) | b) | a) | b) |
| 16 | 9.95 | 9.60 | 0.0283 | 0.0273 | 0.00514 | 0.00479 |
| 32 | 14.10 | 13.66 | 0.0401 | 0.0388 | 0.00522 | 0.00490 |
| 64 | 19.90 | 19.22 | 0.0565 | 0.0548 | 0.00530 | 0.00496 |
| 128 | 27.85 | 27.01 | 0.0791 | 0.0767 | 0.00531 | 0.00498 |
| 256 | 39.06 | 37.93 | 0.1110 | 0.1077 | 0.00541 | 0.00508 |
| 512 | 54.41 | 52.89 | 0.1546 | 0.1503 | 0.00552 | 0.00519 |
| 1024 | 74.80 | 73.66 | 0.2125 | 0.2093 | 0.00560 | 0.00541 |
| | | | | Mittel | 0.00536 | 0.00504 |

Längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid wandelt auch die leichter schmelzende Säure — nur augenscheinlich wesentlich schwerer, als die andere — in das bei 160—161.5° schmelzende Anhydrid um, das auch hier beim Lösen in warmem Wasser nur in die bei 120—121.5° schmelzende Dicarbonsäure übergeht. Danach muss die letztere, wie geschehen, als die *cis*-Dicarbonsäure angesprochen werden. Dass diese beim Erhitzen nicht einfach unter Wasserabspaltung wieder in das Anhydrid übergeht, wird zweifellos durch die 1.3-Stellung beider Carboxylgruppen an der besonders beständigen, und daher schwerer, als eine aliphatische Kohlenstoffkette aus der Ebenenlage ablenkbaren cyclischen Pentacarbongruppe erklärt. Dass die *cis-trans*- oder fumaroide Form leichter (87—88.5°) schmilzt, als die *cis-cis*- oder maleïnoide Modification (120—121.5°) ist auch in anderen Fällen bereits beobachtet worden, z. B. von Perkin jun. an den Hexamethan-1.3-dicarbonsäuren.

### Salze der Cyclopentan-1.3-dicarbonsäure.

Die neutralen und sauren Alkali- und Ammonium-Salze beider Modificationen sind in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und bleiben beim Verdunsten als undeutlich krystallisirende, hygroskopische Massen zurück.

Die aus ihnen gefällten Silbersalze zeigen ebenso wenig bemerkbare Unterschiede. Sie sind dicke, höchst wärme- und licht-beständige, amorphe Niederschläge, die sich in Wasser, in siedendem kaum leichter, als in kaltem, nur in minimalen Mengen lösen. Ihre Analysen führen zur Formel $C_7H_8Ag_2O_4$.

Ber. C 22.64, H 2.16, Ag 57.95.
Gef. Salz a): » 22.43, 22.34, » 2.05, 2.09, » 57.71, 57.97.
» » b): » 22.75, 22.61, » 2.23, 2.22, » 57.60, 57.63.

Die Bleisalze bilden weisse amorphe Niederschläge.

Die Calciumsalze, aus wässriger Säurelösung durch Neutralisiren mit Calciumcarbonat durch Verdunsten dargestellt, zeigen dagegen wesentliche Unterschiede.

Salz a) der bei 120—121.5° schmelzenden Säure krystallisirt beim Verdunsten in schön ausgebildeten, monoklinen Tafeln, die bei 30° ihr fünffaches Gewicht Wasser zur Lösung verlangen.

Salz b) der bei 87—88.5° schmelzenden Säure dagegen löst sich schon im gleichen Gewichte Wasser von 20° auf und bildet körnige Aggregate.

Beide haben aber die gleiche, der Formel $C_7H_8CaO_4 + 2^1/_2H_2O$ entsprechende Zusammensetzung.

| | | |
|---|---|---|
| Ber. | $2^1/_2H_2O$ | 18.67. |
| Gef. Salz a): | $H_2O$ | 18.47. |
| » » b): | » | 17.81. |

Die Formel $C_7H_8CaO_4 + 2H_2O$ würde nur 15.95 pCt. Wasser ergeben.

Analyse, trocknes Salz $C_7H_8CaO_4$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C 42.86, | H 4.08, | Ca 20.41. |
| Gef. Salz a): | » 42.15, | » 4.30, | » 20.27. |
| » » b): | » — | » — | » 20.10. |

Die Baryumsalze sind in Wasser äusserst leicht löslich und bleiben beim Verdunsten gummiartig zurück. Aus heissem 40-procentigem Weingeist, in welchem das Salz der Säure a) wieder wesentlich schwerer löslich ist, als das der Säure b), scheiden sich beide in feinen Nadeln ab.

### Einige weitere Verbindungen der Cyclopentan-1.3-*cis*-*cis*-dicarbonsäure.

Der neutrale Methylester, durch Sättigung einer methylalkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas leicht erhältlich, ist ein unter 25 mm Druck bei 138—138.5° überdestillirendes, farbloses Oel, das selbst im Eis-Kochsalzgemisch nicht zum Erstarren zu bringen ist. Formel $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(CO \cdot OCH_3)_2$.

Ber. C 58.06, H 7.53.
Gef. » 58.02, » 7.97.

Das Diamid scheidet sich bei mehrwöchigem Stehen des mit Ammoniakgas gesättigten Esters in krystallinischen Krusten, beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen Nädelchen ab. Schmp. 224—226°; Formel $C_7H_{12}N_2O_2 = C_5H_8(CO \cdot NH_2)_2$.

Ber. N 18.17. Gef. N 17.95.

Beim Schmelzen entwickelt sich Ammoniak und es entsteht das Imid, das oberhalb 360° destillirt, und beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in sechsseitigen Tafeln und Blättchen von 154—155° Schmelzpunkt krystallisirt. Formel $C_7H_9O_2N = C_5H_8(CO)_2NH$.

Gef. N 10.07. Gef. N 10.24.

Das Dianilid, $C_{19}H_{20}O_2N_2$ oder $C_5H_8(CO.NH.C_6H_5)_2$, bildet sich leicht beim Erhitzen des Anhydrides mit überschüssigem Anilin. Aus Methylalkohol krystallisirt es in Blättchen vom Schmp. 222—224°.

Ber. N 9.09. Gef. N 9.22.

## 329. K. G. Hans Derlon: Ueber Azelaon und Azelaol.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig, Dissertation 1897, mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Nachdem Mager im Verlaufe seiner Untersuchungen »über das Pimelin- und Azelaïn-Keton« [1]) die günstigsten Bedingungen für die Darstellung des von ihm zur Gewinnung der Pimelinsäure verwendeten Suberons gefunden hatte, wies er durch Analyse und Vergleichung der physikalischen Constanten — insbesondere des elektrischen Leitungsvermögens — nach, dass die bereits von Dale und Schorlemmer [2]) aus Suberon durch Oxydation mittels Salpetersäure gewonnene α-Pimelinsäure identisch ist mit der nach Perkin jun. [3]) aus Trimethandibromür und Natriummalonsäureester erhaltenen normalen Pentandicarbonsäure, HO . CO . $(CH_2)_5$ . CO . OH. Daraus folgt für das Suberon die Structur des Cycloheptanons oder Ketoheptamethylens.

Zu derselben Ansicht über die Constitution des Suberons kam auch Markownikoff in mehreren Mittheilungen in den Comptes rendus [4]) denen ausführliche Abhandlungen in dem Journal der russischen chemischen Gesellschaft [5]) gefolgt sind. Am Schlusse der letzten beschwert sich Markownikoff über Mager's Einmischung in ein fremdes, d. h. sein eigenes, Arbeitsgebiet um so mehr, als die Mager'sche Untersuchung »nur in entferntem Zusammenhange mit den anderen Arbeiten desselben Laboratoriums steht.« Markownikoff würde diese Vorwürfe gegen Mager und gegen den Leiter des Laboratoriums, Prof. J. Wislicenus, wohl nicht erhoben haben, wenn

[1]) Ann. d. Chem. 275, 356 ff.

[2]) Ann. d. Chem. 199, 149. [3]) Diese Berichte 18, 3249.

[4]) Compt. rend. 110, 466 und 115, 462.

[5]) Journ. d. russ. chem. Ges. 1893, 364—381 und 1893, 574 ff. referirt in diesen Berichten 26, R. 813 und 27, R. 47.

er gewusst hätte, dass letzterer das Programm für die Studien über Ringketone aus normalen zweibasischen Säuren theilweise schon vor dem Erscheinen der ersten Notiz Markownikoff's in dem Jahrgange 1890 der Comptes rendus, nämlich auf der Heidelberger deutschen Naturforscherversammlung im Herbste 1889[1]) sowie schon vorher in den Berichten der kgl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften[2]) entwickelt und die Mager'sche Arbeit bereits im Jahre 1890 als Dissertation im Drucke erschienen ist, also lange vor Markownikoff's erster Mittheilung begonnen worden ist.

Mager hat schon damals auch die Untersuchung der trocknen Destillation des azelaïnsauren Calciums, die schon von Dale und Schorlemmer einmal ausgeführt war, aber nur ein »unentwirrbares, zwischen 100 und 362° siedendes Gemenge« geliefert hatte, wieder aufgenommen. Es war ihm gelungen, aus dem rohen Destillationsproducte durch Fractionirung im luftleeren Raume das unter 23 mm Druck zwischen 90 und 91° übergehende Azelaïnketon in geringer Menge zu isoliren. Durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat erhielt er daraus eine krystallinische, zwischen 90 und 95° schmelzende Säure, deren Menge nur zu einer einzigen Analyse ausreichte. Letztere gab auf die Formel $C_8H_{14}O_5$ führenden Zahlen. Danach erschien das Azelaïnketon nicht als das normale Cyclooctanon. Jedenfalls erheischte diese Untersuchung eine Wiederholung, mit welcher ich durch Hrn. Professor Wislicenus beauftragt wurde.

Die zu meiner Arbeit erforderliche Azelaïnsäure habe ich grösstentheils durch Oxydation von Ricinusöl mit Salpetersäure selbst dargestellt. Ich wandte dazu theils das von Mager benutzte Verfahren (allmähliches Einfliessenlassen von 1 kg Ricinusöl in 7½ kg siedende Salpetersäure von 1.25 specifischem Gewicht und Kochen bis zum Aufhören der Entwickelung rother Dämpfe), theils die Methode von Markownikoff (allmählichen Zusatz von 400 g Salpetersäure (1.25 specifisches Gewicht) zu 200 g Ricinusöl und nachheriges Erhitzen bis zur Beendigung der Oxydation) an. Die heisse wässrige Säurelösung wurde dann durch Abgiessen von dem harzartigen Oele getrennt, letzteres noch mehrmals mit Wasser ausgekocht, und die gesammte Wasserlösung eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einem körnigen Krystallbrei erstarrte. Letzterer wurde vor der Wasserluftpumpe möglichst trocken gesogen und dann auf Korksäure und Azelaïnsäure verarbeitet.

---

[1]) Tageblatt der 62. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte Seite 227.

[2]) Sitzung vom 3. Juni 1889. Berichte über die Verhandlungen der mathematisch-physikalischen Klasse, Bd. 41, S. 237.

Die Trennung wurde zunächst durch Behandeln des bis zur völligen Entfernung des anhaftenden Wassers geschmolzenen und nach dem Wiedererkalten fein geriebenen Rohsäuregemisches mit Aether möglichst weit getrieben. Die Azelaïnsäure löst sich in diesem bekanntlich leichter (auf 100 Th. Aether 2.68 Th. Säure), als die Korksäure (100 Th. Aether 0.86 Th. Säure) auf. Eine vollständige Scheidung auf diesem Wege ist jedoch unmöglich und die Reindarstellung der Componenten eine äusserst mühsame, zeitraubende und unvollkommene. Zweckmässig ist es, sie mit der von Gantter und Hell[1]) angegebenen Methode zu verbinden, welche die verschiedene Löslichkeit der Magnesiumsalze in Wasser (100 Th. Wasser lösen bei 18° 3.63 Th. azelaïnsaures und 13.54 Th. korksaures Magnesium) benutzt. Durch wiederholte Anwendung beider Verfahrungsweisen auf die noch unvollkommen geschiedenen Antheile wurden schliesslich beide Säuren bis auf eine sehr geringe Menge bleibenden Gemisches in reinem Zustande gewonnen. Ein Theil der Azelaïnsäure wurde von C. A. F. Kahlbaum (250 g) bezogen. Dieselbe schmolz zwischen 106 und 110° und lieferte bei weiterer Verarbeitung 190 g reiner Azelaïnsäure. Von letzterer standen mir im Ganzen 920 g zu Gebote. Sie schmolz scharf bei 106.5° und erstarrte beim Abkühlen in grossen, quadratischen, mosaikartig an einander gelagerten Blättchen[2]) und gab bei der Elementaranalyse zur Formel $C_9H_{16}O_4$ stimmende Zahlen.

Ber. C 57.45, H 8.51.
Gef. » 57.53, 57.35, » 8.57, 8.62.

Diese Säure wurde nun entweder in Form ihres Calciumsalzes, oder direct, mit etwas mehr als 1 Mol. frisch gelöschtem Kalk innig gemengt, der trocknen Destillation unterworfen. Das Zusammenschmelzen wurde zweckmässig durch Zumischung des gleichen Gewichtes von Chamottekachelpulver verhindert. Die Destillation wurde in Mengen von etwa 10 g aus Glasretorten vorgenommen, welche von zerlegbarem, mit Asbestfasern ausgefülltem Eisenblechmantel umgeben und so gegen die unmittelbare Einwirkung der Flamme auf die Retortenwandungen geschützt wurden. Anfangs ging Wasser über, dann folgten dichte weisse Nebel, die sich theilweise im Kühler, theilweise in mit Eis und Kochsalz umgebenen Vorlagen in zwei Schichten — einer unteren, wässrigen und einer leichteren, braunen und grün fluorescirenden, theerigen — condensirten. Die aus den 900 g Säure

[1]) Diese Berichte 14, 1552.

[2]) Gemische von Korksäure und Azelaïnsäure (auch das bei 160° schmelzende Gemenge von 3 Th. Azelaïnsäure und 2 Th. Korksäure) erstarren stets mit porcellanartiger Oberfläche (Gantter und Hell, diese Berichte 14, 1546.)

in mehr als 100 Destillationen gewonnenen flüssigen Producte wogen zusammen 440 g.

Die Abscheidung möglichst reinen Azelaïnketons oder Azelaons war mit ausserordentlich grossen Verlusten verbunden, da die ölige Schicht von vornherein schon grösstentheils aus nichtflüchtigen Stoffen bestand, die verdampfbaren aber bei jedem neuen Erhitzen sich grösstentheils zu nicht mehr übergehendem dunkelbraunem Theer condensirten.

Schon bei der Destillation der Rohöle mit Wasserdampf blieb der Haupttheil (etwa 75 pCt.) als zähe Masse zurück, während etwa 25 pCt. hellgelben Oeles überdestillirten, das nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat bei der Verbrennungsanalyse 81.16 bis 81.44 pCt. Kohlenstoff und 10.67 bis 10.79 pCt. Wasserstoff lieferte, während das erwartete Keton $C_8H_{14}O$ an Kohlenstoff 76.19 und an Wasserstoff 11.11 pCt. erfordert.

Die fractionirte Destillation im Vacuum war wegen heftigen Stossens trotz Siedesteinchen und capillarem Luftzutritt sehr erschwert. Sie lieferte unter einem Drucke von 86 mm Fractionen von 45—180°, worauf eine grosse Menge verkohlten Rückstandes hinterblieb. Das Uebergegangene wurde nun unter 22 mm Druck weiter fractionirt und gab nach mehrmaliger Wiederholung nahezu gleiche Quantitäten zwischen 45 und 80°, von 80—91° und 91—105°. Bei jeder Destillation blieben dunkle Producte zurück, deren Menge sich allerdings bei jeder Wiederholung verminderte. Der Geruch der klaren Destillate war ein angenehm pfefferminzartiger.

Die Verbrennungsanalysen lieferten folgende Procentzahlen.

Fraction 45 – 80° C 75.79, 75.98, H 11.09, 11.16,
» 80— 91° » 76.29, 76.26, » 11.16, 11.21.
» 91—105° » 79.80, 79.51, » 10.88, 10.86.

$C_8H_{14}O$. Ber. C 76.19, H 11.11.

Schon das erste Drittel hatte demnach annähernd, das zweite (80—91°) fast genau die verlangte Zusammensetzung. Es stimmt das zur Beobachtung Mager's, der durch sehr häufig wiederholte gebrochene Destillation schliesslich eine kleine Menge wasserhellen, zwischen 90 und 91° constant übergehenden Oeles von der Formel des Azelaons erhielt.

In der Hoffnung, aus den annähernd reinen Antheilen reine krystallinische Verbindungen isoliren zu können, habe ich weitere Destillationsversuche unterlassen.

Bei den Versuchen, eine Natriumbisulfitverbindung darzustellen, bestätigte sich die schon von Mager gemachte Beobachtung, dass eine solche sich zwar beim Schütteln der Destillate mit syrupförmiger Sulfitlösung reichlich in kleinen Blättchen ausscheidet, sich aber sehr

leicht sowohl bei dem Versuche, sie aus Aether und Alkohol zu krystallisiren, als auch beim Trocknen der nur scharf abgepressten, mit wenig Wasser und mit Alkohol und Aether abgewaschenen Masse im Vacuumexsiccator stetig zersetzt. Nach 4—5 Tagen blieb das Gewicht constant. Nun aber wurden in dem Rückstande 17.65 pCt. Natrium gefunden, während die Formel $C_8H_{14}O + NaHSO_3$ nur 9.96 pCt. verlangt.

Die Versuche, ein krystallinisches Oxim darzustellen, schlugen ebenfalls vollständig fehl. Die Behandlung mit einer äquivalenten wässrigen Hydroxylaminchlorhydratlösung unter Zusatz von Soda, Kalilauge oder Natriumacetat lieferte keine fassbaren Producte. Nur als 1 Theil Keton in 2 Theilen Alkohol gelöst, mit der 3 Molekülen entsprechenden Menge salzsaurem Hydroxylamin und darauf mit der letzterem äquivalenten Sodamenge vermischt, etwa 6 Stunden im Wasserbade erhitzt wurde, schied sich ein stickstoffhaltiges Oel ab, das in Aether aufgenommen und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet wurde. Nach vollständigem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, das auch bei — 18° nicht fest wurde. Bei 100 mm Druck destillirt, ging es zur Hälfte zwischen 140 und 160° über, dann fing an Zersetzung einzutreten. Die geringe Menge des Destillates verbot weiteres Fractioniren, und wurde daher direct zu Stickstoffbestimmungen benutzt, die zu dem für die Formel des Azelaonoxims, $C_8H_{14} : N . OH$, berechneten Werthe ziemlich gut stimmten.

Ber. N 9.93. Gef. N 9.75, 10.09.

Ein krystallinisches oder auch nur sonst greifbares Phenylhydrazon konnte weder mittels freien Phenylhydrazins, noch seines Acetats gewonnen werden.

Dagegen gelang es, ein krystallinisches Semicarbazon darzustellen. Es wurde das zwischen 80° und 91° siedende Keton mit 2 Mol. salzsaurem Semicarbazid und der letzterem entsprechenden Menge Kaliumacetat vermischt, dann Wasser bis zur Lösung der festen Salze und hierauf Alkohol bis zum Verschwinden der Oelschicht hinzugegeben. Das Gemisch wurde sich selbst überlassen, bis abgegossene Proben auf Wasserzusatz kein Oel, sondern eine vollkommen feste Krystallmasse abschieden. Als nach 11 Tagen dieser Punkt erreicht war, wurde das Ganze mit Wasser gefällt und die weisse Krystallmasse gesammelt und trocken gepresst. Sie erwies sich äusserst leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Nitrobenzol, leicht löslich in Benzol, Tetrachlormethan und Schwefelkohlenstoff und ziemlich leicht löslich in Petroläther. Am besten liess sie sich aus 60-procentigem Weingeist umkrystallisiren und wurde so in farblosen, glänzenden Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt ziemlich genau um 85° lag. Die Analyse ergab Zahlen,

welche gut zu der erwarteten Formel $C_8H_{14} : N . NH . CO . NH_2$ oder $C_9H_{17}N_3O$ stimmten.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C 59.02, | H 9.29, | N 22.95. |
| Gef. | » 58.86, 59.29, | » 9.47, 9.59, | » 22.73, 23.29. |

Auch aus den unter 22 mm Druck bei 50—80° und 91—100° übergegangenen Fractionen des Ketons liessen sich gewisse Mengen derselben Verbindung abscheiden.

War hiermit endlich die Existenz des Azelaons oder Cyclooctanons in den Producten der Destillation des azelaïnsauren Calciums zweifellos festgestellt, so konnte nun weiter zu entscheidenden Oxydationsversuchen vorgeschritten werden.

Aus der normalen Azelaïnsäure war normales Cyclooctanon zu erwarten, das bei der Oxydation normale Hexamethendicarbonsäure oder Korksäure liefern sollte.

$$\begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 \\ | \\ CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO \end{matrix} + 3O = \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . OH \\ | \\ CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . OH \end{matrix}$$

Ein Oxydationsversuch mit Salpetersäure ergab ein nicht ganz zufriedenstellendes Resultat. Das im Vacuum zwischen 80° und 91° siedende Azelaon wurde beim Uebergiessen mit der zehnfachen Menge Salpetersäure von 1.25 spec. Gew. sogleich rothbraun gefärbt. Da aber keine Erwärmung eintrat, wurde auf dem Dampfbade erhitzt und nun trat stürmische Reaction ein, die nach etwa 12-stündigem Kochen mit Verschwinden des Oeles beendet war.

Beim Verdampfen der sauren Lösung hinterblieb eine geringe Menge eines schmierigen Rückstandes, der einige körnige Krystallaggregate enthielt, die auf porösen Porcellanplatten und schliesslich durch Ausziehen mit Chloroform von den amorphen Beimengungen möglichst befreit und dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurden. Sie schieden sich — ganz wie Korksäure — in federförmigen Aggregaten aus und erstarrten nach dem Schmelzen in den charakteristischen, strahlig angeordneten, glänzenden Nadeln, schmolzen aber schon bei 133°. Zum weiteren Umkrystallisiren war die Menge zu gering.

Bessere Aussichten bot ein Vorversuch der Oxydation mit Kaliumpermanganat.

8 g des Ketons wurden nun in etwa der dreifachen Menge Aether gelöst und so oft mit je 20 ccm einer gesättigten Permanganatlösung kräftig durchgeschüttelt, bis die anfangs schnell verschwindende Färbung längere Zeit erhalten blieb. Darauf wurde der Rest des nach der Gleichung

$$C_8H_{14}O + 2KMnO_4 = C_8H_{12}K_2O_4 + H_2O + 2MnO_2$$

berechneten Kaliumpermanganates zugegeben und die Flüssigkeit durch ein Rührwerk 24 Stunden in Bewegung erhalten. Durch Zusatz von

Mangansulfatlösung wurde die nicht bedeutende, unverändert gebliebene Menge Permanganat vollständig zerstört, der Braunsteinschlamm vor der Saugpumpe gesammelt und noch einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen. Die farblosen, neutral reagirenden Filtrate wurden darauf eingeengt, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und im Hagemann'schen Apparate[1]) möglichst erschöpfend ausgeäthert.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine farblose, körnig-krystallinische Säure, welche auf porösen Thonplatten von einer geringen Menge eines gelbbraunen Syrups befreit und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Sehr bald nahm sie den der Korksäure, $C_8H_{14}O_4$, zukommenden Schmp. 139.5—140° an, der sich dann nicht mehr änderte. Die Krystalle stimmten im Aussehen, auch nach dem Erkalten der geschmolzenen Masse, vollständig mit reiner Korksäure überein und lieferten bei der Verbrennung die erwarteten Zahlen.

Ber. C 55.17, H 8.05.
Gef. » 55.18, 55.24, » 8.16, 8.09.

Auch aus den niedriger siedenden Antheilen des Ketones (Sdp. 50—80° bei 22 mm) wurde dieselbe Korksäure gewonnen, die gleich gut stimmende Analysenresultate ergab.

Die Ausbeuten an reiner Säure waren allerdings in allen Fällen auch hier geringe und erreichten kaum 10 pCt. des theoretischen Werthes. Theilweise, aber allerdings auch nur theilweise, wird dies auf der Unmöglichkeit beruhen, einer verdünnten wässrig-schwefelsauren Lösung durch Aether alle Korksäure zu entziehen.

So viel aber darf als feststehend betrachtet werden, dass bei der trocknen Destillation des azelaïnsauren Calciums gewisse Mengen des normalen Cyclooctanons entstehen. Dass dieselben nicht bedeutend sein können, hängt ohne Zweifel mit geometrischen Verhältnissen zusammen. Während die Adipinsäure das Letzteren am besten entsprechende Cyclopentanon nahezu quantitativ liefert, verringern sich die Ausbeuten an den höheren normalen Homologen mit steigendem Molekulargewicht in rapider Progression. Noch ziemlich reichlich resultirt das Cyclohexanon aus Pimelinsäure, beträchtlich weniger liefert die Korksäure an Suberon, und leider nur äusserst geringe Mengen werden von dem normalen Azelaon erhalten. Ob neben Letzterem isomere, aber nicht normale Cycloketone auftreten, wie die so leicht bei der Rectification des Rohdestillates entstehenden Condensationsproducte gebildet werden und manche andere hierher gehörige Frage, wird sich leider schwer entscheiden lassen, da alle einschlägigen Arbeiten unverhältnissmässigen Aufwand an dem kostspieligen Materiale erheischen.

[1]) Diese Berichte 26, 1975.

Mit einem mir noch verbliebenen Reste des annähernd reinen Azelaons ist es mir gelungen, noch den cyclischen Alkohol,

$$\begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH . OH \end{matrix}$$

das Azelaol oder normale Cyclooctanol darzustellen.

Azelaon vom Sdp. 80—91° bei 22 mm Druck wurde in der 4-fachen Menge auf dem Wasserbade siedenden, absoluten Alkohols gelöst und am Rückflusskühler ziemlich schnell das doppelte Gewicht Natrium zugegeben. Sobald sich Natriumäthylat abzuscheiden begann, wurde Alkohol bis zur Lösung zugefügt. Später wurde Letzterer abdestillirt und im Oelbade bei 150° möglichst vollständig verjagt. Dem trocknen gelblich-weissen Rückstande wurde Wasser bis zur vollständigen Lösung zugesetzt und das abgeschiedene Oel abgehoben. Ausäthern der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Flüssigkeit lieferte noch etwas mehr desselben. Ueber frisch geglühter Pottasche getrocknet, wurde es dann destillirt. Bei 749 mm Druck gingen bis 187° nur wenige Tropfen, dann zwischen 187 und 188° Alles bis auf einen geringen, nicht flüchtigen Antheil über. Bei wiederholter Rectification änderte sich der Siedepunkt nicht.

Das erhaltene farblose Oel war in der That der erwartete Alkohol, $C_8H_{15} . OH$, das Azelaol, in reinem Zustande.

Ber. C 75.00, H 12.50.
Gef. » 74.93, 75.11, » 12.55, 12.55.

---

## 330. Karl Schaum: Zur Tautomerie des Acetessigesters.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Vor Kurzem hat Robert Schiff[1]) die interessante Beobachtung gemacht, dass Acetessigester sich bei Gegenwart einer Spur von Natriumäthylat an Benzalanilin unter Bildung einer Enolverbindung addirt, dass dagegen bei Anwesenheit einer geringen Menge von Piperidin die entsprechende Ketoform gebildet wird, während beim Fehlen dieser Zusätze eine Mischform entsteht. Diese Form wird von Schiff als ein Gleichgewichtszustand aufgefasst; sie entsteht auch aus den beiden anderen Formen durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt. Die Ketoform des Additionsproductes soll durch Natriumäthylat in die Enolverbindung, diese durch Piperidin in die Ketoform übergeführt

[1]) Diese Berichte **31**, 601.

werden; desgleichen soll man die Mischform je nach dem Zusatz der einen oder der anderen Substanz in das Keto- oder in das Enol-Derivat überführen können.

Schiff vermuthet, dass auch der Acetessigester durch diese Zusätze in der gleichen Weise beeinflusst werde, und findet diese Ansicht durch die Beobachtung bestätigt, dass frisch bereiteter Acetessigester, bei dessen Darstellung Natriumäthylat entsteht, mit Benzalanilin nur das Enolproduct gab; er soll demnach reinen Enolester repräsentiren. Die Wirkungsweise des Natriumäthylats resp. des Piperidins bezeichnet Schiff als eine »fermentartige« und stellt die Sätze auf: »Spuren von Piperidin ketisiren die Enolform; Spuren von Natriumäthylat enolisiren die Ketoform«; ferner machen die Reagentien es möglich, »die Mischformen in beliebiger Weise zu transformiren«.

Ist nun wirklich die Verschiebung eines im Gleichgewicht befindlichen Systems durch eine fermentartige Wirkung möglich? Kann beispielsweise das Gleichgewicht im Acetessigester, der bekanntlich ein Gemisch der Ketoform mit der Enolform repräsentirt, durch eine katalytisch wirkende Substanz nach der einen oder der anderen Seite verschoben werden? Man fasst gewöhnlich den Gleichgewichtszustand dynamisch auf, d. h. man betrachtet ihn als dadurch bedingt, dass in der Zeiteinheit eben so viel vom Stoff A in den Stoff B umgewandelt wird, als vom Stoff B in den Stoff A[1]).

Bei oberflächlicher kinetischer Betrachtung, ohne energetische Prüfung, könnte man auf den Gedanken kommen, dass ein Ferment die Umwandlungsgeschwindigkeit von A nach B beschleunigen könne, während die von B nach A unverändert bleibe. Die Folge davon wäre eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zu Gunsten der Form B. Folgende, kurze, energetische Betrachtung zeigt die Unmöglichkeit eines derartigen Vorgangs.

Der Gleichgewichtszustand des Acetessigesters ist mit der Temperatur veränderlich, denn der Acetessigester zeigt thermische Nachwirkungen; so nimmt er beispielsweise die ihm bei 20° zukommende Dichte nach vorhergehendem Erhitzen nicht gleich beim Abkühlen auf 20°, sondern erst allmählich wieder an. Die Verschiebung des Gleichgewichtszustandes ist also nach thermodynamischen Gesetzen mit einer Wärmetönung verbunden. Wir fügen dem im Gleichgewicht befindlichen Acetessigester ohne Arbeitsleistung einen Katalysator zu; das Gleichgewicht verschiebt sich unter Wärmetönung; wir entfernen denselben dann wieder ohne Energieaufwand; alsdann

[1]) Diese Vorstellung liegt der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes zu Grunde, während die energetische Ableitung auf dieselbe verzichtet (vgl. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., II (2), 309).

stellt sich unter entgegengesetzter Wärmetönung der ursprüngliche Gleichgewichtszustand wieder her. Diesen Vorgang können wir beliebig oft wiederholen und die positive Wärmetönung zum Betreiben einer Maschine verwenden; das heisst, wir könnten ein dem zweiten Hauptsatz widersprechendes Automobile construiren.

Eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes im Acetessigester durch den Zusatz von Natriumäthylat resp. von Piperidin müsste sich auf physikalischem Wege erkennen lassen. Setzt man so kleine Mengen dieser Körper zu, dass die Dichte und die Lichtbrechung des Esters an sich nicht wesentlich geändert würden, so müssten diese Constanten in Folge der Gleichgewichtsverschiebung ziemliche Aenderungen aufweisen, besonders beim Zusatz von Natriumäthylat; denn da die Molekularrefraction (R) des reinen Acetessigesters gleich 31.93 ist, sich für die Ketoform zu 31.77, für die Enolform zu 32.71 berechnet, darf man schliessen, dass Acetessigester vorwiegend aus der Ketoform besteht[1]).

Durch mehrfaches Destilliren im luftverdünnten Raum habe ich Acetessigester gereinigt und je 51.4 g desselben mit 0.014 g Natriumäthylat resp. 0.043 g Piperidin versetzt. Nach längerem Stehen wurden Dichte und Brechung bestimmt. Der mit Piperidin versetzte Ester hatte sich grünlich gefärbt. Es ergaben sich folgende Werthe bei 20°:

| | d (4°) | n (Na-Licht) | R |
|---|---|---|---|
| reiner Ester | 1.0282 | 1.41937 | 31.93 |
| Ester + Aethylat nach 3 Tagen | 1.0286 | 1.41967 | 31.99 |
| » » nach 5 Tagen | 1.0286 | 1.41967 | 31.99 |
| Ester + Piperidin nach 3 Tagen | 1.0283 | 1.41987 | 32.01 |

Eine Aenderung der Werthe für reinen Ester, wie sie besonders die Enolisirung durch Natriumäthylat verlangen würde, hat sich also nicht ergeben.

Thermische Nachwirkungen (die schon von anderen Forschern beobachtet wurden) zeigten sich bei der Dichtebestimmung deutlich; unter I sind die Dichten bei 20° (auf Wasser von 4° bezogen) angegeben, welche der Ester gleich nach dem Destilliren, unter II diejenigen, welche er nach 6 Stunden, und unter III diejenigen, welche er nach 24 Stunden zeigte.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| A. | 1.0278 | 1.0282 | 1.0282 |
| B. | 1.0278 | 1.0284 | 1.0284 |
| C. | 1.0265 | 1.0269 | 1.0270 |

Die unter A angeführten Werthe beziehen sich auf Acetessigester, der durch mehrmaliges Destilliren im luftverdünnten Raum ge-

[1]) Vgl. I. Traube, diese Berichte 29, 1721.

reinigt war. Zur Reihe B wurde ein Ester verwendet, welcher durch Zerlegen der mit Aether behandelten Bisulfitverbindung mit Kaliumcarbonat und wiederholtes Fractioniren im luftverdünnten Raum gereinigt wurde. Da nämlich die Dichte des Esters A um 3 Einheiten der dritten Decimale gegenüber den Bestimmungen von Brühl[1]) und Traube[2]) zu gross gefunden wurde, vermuthete ich eine Verunreinigung und schlug jenes von Elion[3]) angegebene Reinigungsverfahren ein; doch zeigte der so erhaltene, jedenfalls sehr reine Ester eine noch etwas grössere Dichte. Da Brühl und Traube den Ester durch Destillation bei Atmosphärendruck gereinigt haben, bestimmte ich die Dichte eines so behandelten Esters und fand die Werthe unter C. Das Sinken der Werthe beruht meiner Ansicht nach auf der Zersetzung, welche Acetessigester bei längerem Kochen erleidet.

Eine Verschiebung des Gleichgewichts durch eine katalytische Wirkung jener Substanzen findet also nicht statt; wenn diese überhaupt auf eine tautomere Form einwirken, so kann es nur in der Weise geschehen, dass sie die Geschwindigkeit der Herstellung des Gleichgewichtes beeinflussen, und zwar muss alsdann sowohl die Geschwindigkeit der Umwandlung von A nach B, als auch der von B nach A in gleicher Weise geändert werden. Mit Versuchen in dieser Richtung bin ich beschäftigt.

Die Auffassung, dass bei dem Additionsvorgang der Zusatz von Natriumäthylat die Reactionsgeschwindigkeit zwischen der Enolform und dem Benzalanilin, der Zusatz von Piperidin dagegen die Additionsgeschwindigkeit des Anilins an die Ketoverbindung stark beschleunigt, würde die Bildung der verschiedenen Formen aus den Componenten, nicht aber die eigenthümliche Umwandlung der Additionsproducte unter dem Einfluss jener Körper erklären. Sehr räthselhaft erscheint mir die Beobachtung, dass destillirter Acetessigester, der doch kein Natriumäthylat mehr enthält, das Enoladditionsproduct giebt. Bei weiteren Versuchen über die sehr interessanten Vorgänge wird man die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Additionsproducte genau berücksichtigen müssen.

Marburg a. L. Chemisches Institut.

---

[1]) Ann. d. Chem. 203, 26. [2]) Diese Berichte 29, 1720.
[3]) Nach Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., Bd. I, 591.

## 331. A. Ladenburg: Vorlesungsversuche mit flüssiger Luft.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Seit Linde seinen Apparat in eine für wissenschaftliche Institute brauchbare Form gebracht hat, wird er sich dort auch für Vorlesungszwecke mehr und mehr einbürgern. Ich glaube daher, dass es Manchem erwünscht ist, wenn ich meine Erfahrungen in dieser Hinsicht hier mittheile[1]).

Linde selbst hat bereits das Filtriren flüssiger Luft und den Nachweis des bei theilweisem Verdunsten zurückbleibenden Sauerstoffs gezeigt. Es soll also hier darauf nicht eingegangen werden.

Selbstverständlich hat man in der flüssigen Luft ein Mittel, fast alle gasförmigen und flüssigen Körper in den flüssigen oder festen Zustand überzuführen, und dieses wird man durch einige Beispiele illustriren. Ich wähle dazu:

1. Das Kohlendioxyd, das beim Einleiten in eine mit filtrirter flüssiger Luft theilweise gefüllte Dewar'sche Flasche sofort als weisser Schnee herabfällt und so der Luft wieder ihre ursprüngliche Beschaffenheit giebt.

2. Quecksilber, welches beim Uebergiessen von flüssiger Luft und kurzem Verweilen darin in einen lange andauernden festen Zustand übergeht, sodass alle Eigenschaften desselben bequem zu demonstriren sind.

3. Alkohol, der sich in flüssiger Luft nicht löst, sondern beim Eingiessen in dieselbe grosse Tropfen bildet, die alsbald hart und krystallinisch werden, aber ohne scharf begrenzte Flächen zu zeigen.

Der Versuch wird zweckmässig in einem Becherglas ausgeführt, sodass Alles deutlich sichtbar ist. Beim Schütteln des Glases kann man das Klappern der Krystalle hören lassen.

4. Ozon, das sich in flüssiger Luft sehr leicht condensirt. Wendet man zur Darstellung von Ozon den neuen Siemens'schem Apparat mit grossem Ruhmkorff und Siemens'schen Unterbrecher an (2 — 300 Unterbrechungen in der Minute), so erhält man direct 7 — 8-procentiges Ozon. Steckt man die Kühlröhre nicht zu tief in die flüssige Luft, so findet nur eine partielle Condensation statt, und das Product ist wesentlich an Ozon reicher. In jedem Fall sieht man neben einander die schwach blau gefärbte flüssige Luft, den leichtflüssigen himmelblauen Sauerstoff und das ölige schwarzblaue Ozon.

5. Acetylen, das sofort krystallinisch erstarrt, dann aus der Röhre heraus geworfen und wie eine Kerze angesteckt werden kann. Offenbar liegt auch hier wie bei dem Kohlendioxyd der Schmelzpunkt über dem Siedepunkt bei Atmosphärendruck.

---

[1]) Die Versuche sind von mir seit einem halben Jahr öfter wiederholt worden.

Das Ausbleiben heftiger chemischer Actionen bei niederen Temperaturen, auf das wohl zuerst Pictet hingewiesen hat, muss natürlich auch demonstrirt werden und dazu eignet sich gut die Einwirkung des Kaliums auf rauchende Salzsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung, aber ohne jede Explosion verläuft. Wird die Salzsäure vorher in flüssiger Luft gekühlt, so ist sie vollständig krystallisirt und beim Hineinwerfen von Kalium entsteht keinerlei Einwirkung, falls die Salzsäure einige Minuten in der flüssigen Luft gehalten wurde. Lässt man dann das Rohr bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hört man bald eine schwache Detonation, das Kalium wirkt ein, wobei das Rohr gesprengt wird.

Sehr anschaulich gestaltet sich der Leidenfrost'sche Versuch, wenn man flüssige Luft auf Wasser giesst. Die hellblauen Luftblasen sinken unter, werden aber immer wieder durch die Gasentwickelung nach oben getrieben, was einen sehr hübschen Anblick gewährt. Bisweilen geschieht es, dass beim Aufgiessen der Luft die ganze Wasseroberfläche gefriert und dadurch das Spiel der Luftblasen verhindert. Es genügt dann die Eisdecke durchzustossen, um den Versuch in Gang zu setzen.

## 332. A. Ladenburg und G. Doctor: Ueber partielle Racemie.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, ein halbracemisches Salz der Traubensäure aufzufinden.

Da die Traubensäure nach Pasteur und Bremer[1]) durch Chinin, Chinicin, Cinchonin, Cinchonicin und Brucin in *d*- und *l*-Weinsäure gespalten wird, so kamen diese Alkaloïde für unsere Zwecke nicht in Betracht. Wir stellten deshalb zunächst das saure traubensaure Strychnin dar, welches Salz gut krystallisirt. Als wir aber die Säure daraus abschieden, zeigte sie eine schwache Rechtsdrehung (0.13° in 10-procentiger Lösung), welche nach mehrfacher Krystallisation noch stärker wurde (0.23° in 10-procentiger Lösung).

Es wurde deshalb das neutrale traubensaure Strychnin aus 2 Mol. Strychnin und 1 Mol. Traubensäure dargestellt. Die Base wurde in die heisse Lösung der Traubensäure eingetragen und löste sich darin ziemlich leicht. Bei 60° begann die Krystallisation eines schönen, in weissen Nadeln krystallisirenden Salzes, die beträchtliche Grösse erreichen können.

[1]) Pasteur, Ann. Chim. Phys. (3), 38, 437 und Compt. rend. 37, 162. Bremer, diese Berichte 13, 351.

Das Salz wurde durch Ammoniak zerlegt, die Säure in das Bleisalz verwandelt und durch $H_2S$ abgeschieden. Sie erwies sich als völlig inactiv.

Es handelte sich jetzt noch um den Nachweis, dass das erhaltene Salz ein chemisches Individuum, neutrales traubensaures Strychnin und nicht ein Gemisch von links- und rechts-weinsaurem Strychnin in äquimolekularen Mengen sei.

Es wurden deshalb auch das neutrale *d*- und *l*-weinsaure Strychnin dargestellt. Beide Salze sehen dem traubensauren ähnlich aus. Die Schmelzpunkte der drei Salze sind die folgenden:

Das *r*-weinsaure Salz schmilzt bei 222°,
» *d*-weinsaure Salz » » 228°,
» *l*-weinsaure Salz » » 242°.

Alle drei Salze erwiesen sich als krystallwasserhaltig. Die Krystallwasserbestimmung ergab:

für das *r*-weinsaure Salz $6^1/_2$ Mol.,
» » *d*-weinsaure Salz 7 »
» » *l*-weinsaure Salz $3^1/_2$ »

Und zwar ergab sich dies aus folgenden Bestimmungen, bei denen das Salz auf 100—110° erhitzt wurde, nachdem es sich gezeigt hatte, dass bei höherer Temperatur keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar ist bis 160°, wo Zersetzung eintritt.

Traubensaures Strychnin, $C_4H_6O_6$, $2\,C_{21}H_{22}N_2O_2$, $6^1/_2\,H_2O$.
Ber. $H_2O$ 12.51. Gef. $H_2O$ 12.58, 12.09, 12.21.

*d*-Weinsaures Strychnin, $C_4H_6O_6$, $2\,C_{21}H_{22}N_2O_2$, $7\,H_2O$.
Ber. $H_2O$ 13.3. Gef $H_2O$ 13.48, 13.46.

*l*-Weinsaures Strychnin, $C_4H_6O_6$, $2\,C_{21}H_{22}N_2O_2$, $3^1/_2\,H_2O$.
Ber. $H_2O$ 7.16 Gef. $H_2O$ 7.26, 7.12.

Es wurden ferner die Löslichkeiten der drei Salze bestimmt, und zwar sowohl bei 40° als auch bei 20°. Dabei ergab sich, dass 100 Th. Wasser bei 40° lösen:

| | I. | II. | |
|---|---|---|---|
| *r*-weinsaures Salz . . | 3.66 | 3.72 | Th. |
| *d*-weinsaures Salz . . | 3.07 | 3.14 | » |
| *l*-weinsaures Salz . . | 2.11 | 1.98 | » |

Bei 20° wurde gefunden:

für das *r*-weinsaure Salz . . 2.45 Th.
» » *d*-weinsaure Salz . . 2.03 »
» » *l*-weinsaure Salz . . 1.7 »

Schon diese Thatsachen sprechen für die halbracemische Natur des traubensauren Strychnins. Wäre es ein Gemenge, so müsste es

aus gleichen Mengen *d*- und *l*-weinsaurem Strychnin bestehen. Das aber könnte nur der Fall sein, wenn beide Salze eine gleiche Löslichkeit hätten, was durch die gefundenen Thatsachen widerlegt wird.

Es wurden ferner die specifischen Gewichte der drei Salze bestimmt, und zwar wurden sie in Benzol von genau ermittelter Dichte gewogen, nachdem vorher festgestellt war, dass sie in Benzol ganz unlöslich sind.

Die specifischen Gewichte bei 20° ergaben sich:

bei *r*-weinsaurem Strychnin zu 1.4696,
» *d*-weinsaurem Strychnin » 1.5429,
» *l*-weinsaurem Strychnin » 1.6080.

Auch diese Zahlen sprechen zu Gunsten einer racemischen Verbindung, da sonst für das Gemenge eine zwischen den Componenten liegende Zahl hätte erwartet werden müssen.

Noch zwei Versuche müssen hier erwähnt werden, die ganz entscheidend für die racemische Natur des traubensauren Strychnins ausgefallen sind.

1. Mengt man molekulare Mengen von *d*- und *l*-weinsaurem Strychnin durch inniges und sorgfältiges Verreiben und bestimmt dann den Schmelzpunkt, so liegt er bei 234°. Löst man nun das Gemenge in heissem Wasser und lässt wieder auskrystallisiren, so erhält man die schönen Nadeln des traubensauren Strychnins vom Schmelzpunkt 222°.

2. Mischt man sorgfältig feingeriebene, molekulare Mengen von *d*-weinsaurem Strychnin und *l*-weinsaurem Strychnin und setzt dann noch eine abgewogene Menge Wasser hinzu, die etwa 2 Molekülen entspricht, so wird nach kurzer Zeit das Gemenge staubtrocken, indem offenbar folgende Reaction vor sich geht[1]):

$$d\text{-}C_4H_6O_6,\ 2\,C_{21}H_{22}N_2O_2,\ 7\,H_2O + l\text{-}C_4H_6O_6,\ 2\,C_{21}H_{22}N_2O_2,\ 3\tfrac{1}{2}\,H_2O + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O = 2\,(r\,C_4H_6O_6,\ 2\,C_{21}H_{22}N_2O_2,\ 6\tfrac{1}{2}\,H_2O).$$

Der Schmelzpunkt, der Anfangs wieder bei 234° gefunden worden war, geht nach der Aufnahme des Wassers auf 225° herab, entspricht also nahezu dem Schmelzpunkt des traubensauren Strychnins.

Eine Umwandlungs-Temperatur aufzufinden gelang nicht. Dieselbe liegt entweder sehr tief oder sehr hoch. Zwischen den Temperaturen — 15° bis + 50° zeigte das Dilatometer keine abnormen Volumveränderungen.

Den Nachweis, dass das neutrale traubensaure Strychnin eine halbracemische Verbindung ist, glauben wir in bestimmter Weise geliefert zu haben.

[1]) Vergl. van 't Hoff und Deventer, diese Berichte 19, 2145.

## 333. O. Kühling: Ueber die Darstellung von Alloxanphenylhydrazon aus Barbitursäure.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Vor längerer Zeit[1]) habe ich über die Einwirkung von Alloxan und substituirten Alloxanen auf Phenylhydrazin in saurer Lösung berichtet. Unter diesen Verhältnissen entstand ziemlich leicht, wenn auch nicht glatt, Alloxanphenylhydrazon, das aus neutralen und alkalischen Lösungen der Componenten nicht hatte erhalten werden können. Die Umsetzung ist stets von Nebenreactionen begleitet, und die schwer löslichen Hydrazone waren schwierig zu reinigen. Ich habe es deshalb nicht für überflüssig gehalten, die Resultate der damaligen Untersuchung durch eine neue Synthese des Alloxanhydrazons zu controlliren.

Bekanntlich sind aus einer Reihe von Verbindungen, welche die Gruppe $R.CH_2.CO.R$ enthalten, durch Einwirkung von Diazochloriden Verbindungen der Formel $R.CH(N:N.C_6H_5).CO.R$ erhalten worden, welche sich mit den Monohydrazonen der Diketone $R.CO.CO.R$ identisch erwiesen haben, denen gewöhnlich die Formel $R.C(:N.NH.C_6H_5).CO.R$ beigelegt wird. Welche von beiden Formeln der wahren Constitution der Verbindungen entspricht, oder ob nach der Schiff'schen Erklärung der tautomeren Körper die Producte ein Gemenge der beiden Isomeren darstellen, bleibt zunächst dahingestellt.

Es erschien nun möglich, in ähnlicher Weise das Alloxanphenylhydrazon, $CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>C:N.NH.C_6H_5$, zu erhalten, wenn die Barbitursäure, $CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>CH_2$, die ja zum Alloxan in demselben Verhältniss steht, wie das oben erwähnte Monoketon, $R.CH_2.CO.R$, zum Diketon, $R.CO.CO.R$, der Einwirkung von Diazobenzolchlorid ausgesetzt wurde. — Allerdings sind Condensationen dieser Art stets in alkalischer Lösung vorgenommen worden, was sich hier von selbst verbietet, da das Alloxanhydrazon durch Alkalien unter Aufspaltung des Ureïdringes leicht verändert wird. Ein Versuch lehrte aber, dass die Umsetzung in diesem Falle in saurer Lösung mit grösster Leichtigkeit vor sich geht und dass thatsächlich auf diesem Wege und zwar in glatt verlaufender Reaction eine mit dem Alloxanhydrazon identische Verbindung entstand. — Weitere Versuche zeigten, dass auch die substituirten Diazochloride analoge Condensationsproducte mit der Barbitursäure bildeten.

[1]) Diese Berichte 24, 4140.

### Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Barbitursäure.

2.4 g Anilin wurden in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, mit etwas mehr, als der berechneten Menge Kaliumnitrit diazotirt und die kalt gehaltene Flüssigkeit in die mit Salzsäure versetzte Lösung von 4.1 g Barbitursäure in 500—600 ccm Wasser unter Umrühren eingegossen. Die Mischung färbt sich sofort intensiv gelb und scheidet nach einigem Stehen einen gelben mikrokrystallinischen Körper ab, ohne auch nur Spuren von Stickstoff zu entwickeln. Die Abscheidung dauert etwa 24 Stunden; die Reaction verläuft quantitativ. — Das Product ist in Wasser und Alkohol fast, in Aether ganz unlöslich, ziemlich schwer löst es sich in heissem Eisessig und Aceton. Zum Vergleich mit dem zu diesem Zweck aus Alloxan und salzsaurem Phenylhydrazin dargestellten Alloxanhydrazon wurden beide Producte aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Beide schmolzen an demselben Thermometer gleichzeitig. Den Schmelzpunkt fand ich übrigens etwas niedriger als früher, nämlich bei 284°.

Zur weiteren Identificirung wurden beide Producte nach der früher gegebenen Vorschrift mit kohlensaurem Natron bis zum Verschwinden des rothen Farbentons der Lösung gekocht. Die durch Ansäuern erhaltenen, hellgelben, mikrokrystallinischen Producte wurden aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und schmolzen dann gleichzeitig bei 165° (statt 169° der früheren Angabe). Eine zum Ueberfluss ausgeführte Verbrennung gab folgendes Resultat:

$C_9H_9N_3O_3$. Ber. C 52.17, H 4.35.
Gef. » 51.61, » 4.08.

Früher waren 51.67 pCt. Kohlenstoff und 4.09 pCt. Wasserstoff gefunden.

### Reduction des Alloxanphenylhydrazons.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung über das Alloxanhydrazon erwähnt, dass dasselbe bei den Reductionsversuchen nicht glatt reagirte. Es ist mir jetzt unter etwas veränderten Bedingungen gelungen, die normalen Reductionsproducte zu isoliren. Die Umsetzung erfolgt, wenn das Hydrazon anhaltend mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure und Zinn gekocht wird. Nach mehrstündigem Erhitzen tritt Lösung ein. Lässt man jetzt erkalten, so scheiden sich reichliche Mengen weisser nadelförmiger Krystalle ab, welche in Wasser fast unlöslich sind. Die Verbindung wurde aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt, die sie beim Kochen ziemlich leicht löst, beim Erkalten wieder abscheidet. — Aetzalkalien und Ammoniak lösen die Verbindung unter schwacher Röthung, beim Ansäuern scheidet sich der unveränderte Körper wieder ab. Beim Liegen an

der Luft tritt oberflächliche Röthung ein, intensiver wird die Färbung beim Kochen der ammoniakalischen Lösung unter Luftzutritt.

$C_4H_5N_3O_3$. Ber. C 33.57, H 3.49.
Gef. » 33.63, » 3.48.

Eigenschaften und Analysenresultate stimmen mit denen des Uramils überein. Die volumetrische Stickstoffbestimmung fiel um etwa 2 pCt. zu niedrig aus (27.57 statt 29.3 pCt.), was aber mit den von Liebig und Wöhler und von Beilstein bei der Untersuchung des Uramils gemachten Erfahrungen übereinstimmt.

Das Filtrat vom Uramil wurde zur Trockne verdampft. Ein Theil wurde mit Kali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Es gingen geringe Mengen von Anilin über, die am Geruch, der Chlorkalkreaction etc. erkannt wurden. Im Destillationskolben blieben harzige Zersetzungsproducte zurück. In einer besonderen Probe wurde Ammoniak nachgewiesen.

Die Reduction war also normal verlaufen im Sinne der Gleichung:

$$CO<\begin{matrix}NH\,.\,CO\\NH\,.\,CO\end{matrix}>C{:}N.NH.C_6H_5 + 2H_2 = CO<\begin{matrix}NH\,.\,CO\\NH\,.\,CO\end{matrix}>CH.NH_2 + C_6H_5.NH_2;$$

nur hatte das primär gebildete Anilin beim anhaltenden Kochen der stark salzsauren Lösung theilweise Zersetzung erlitten.

### Darstellung von Alloxan-*o*-nitrophenylhydrazon.

6.9 g *o*-Nitranilin wurden in concentrirter Salzsäure gelöst und bei etwa — 5° mit ca. 5 g Kaliumnitrit diazotirt. Die Diazolösung ward dann in eine mässig warme, mit Salzsäure versetzte Lösung von 8.2 g Barbitursäure in 500—600 ccm Wasser eingegossen. Nach kurzem Stehen der rasch gelb gefärbten Lösung beginnt die Abscheidung des Hydrazons. Die erhaltene, gelbe, klein-krystallinische Masse ist im Ganzen etwas leichter löslich, als die nicht substituirte Stammsubstanz. Sie ist wenig löslich in Wasser und Aether, reichlicher in Alkohol und Aceton. Zur Reinigung wurde sie aus viel siedender 60-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sie sich in Aggregaten ab, die aus mikrokrystallinischen feinen Nadeln bestehen. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 310°. Die Verbindung besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure. Sie löst sich leicht in Aetzalkalien, ist dagegen in kohlensauren Alkalien in der Kälte nur theilweise, vollständig in der Hitze löslich. Die roth gefärbten Lösungen schieden, sofern überflüssiges Erhitzen vermieden wurde, beim Ansäuern das unveränderte Hydrazon ab.

Das zur Analyse bei 120° getrocknete Product ergab der Formel

$$\overset{(2)}{NO_2} . C_6H_4 . \overset{(1)}{NH} . N : C{<}\begin{matrix} CO . NH \\ CO . NH \end{matrix}{>}CO$$

entsprechende Resultate.

$C_{10}H_7N_5O_5$. Ber. C 43.33, H 2.53.
Gef. » 43.11, » 2.70.

Beim Kochen mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure und Zinn ging die Verbindung allmählich in Lösung; die erkaltete Lösung schied weisse Krystalle ab, die an den Eigenschaften und der Analyse (gefunden C = 33.52; H = 3.51 pCt.) als Uramil erkannt wurden.

### Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf Alloxan-*o*-nitrophenylhydrazon.

Wie erwähnt löst sich das Hydrazon in verdünnten kohlensauren Alkalien in der Hitze vollständig auf. Kocht man die roth gefärbte Lösung, so verliert sie allmählich den rothen Farbenton und wird gelbbraun. Sobald dieser Punkt erreicht ist (nach 5—6 Stunden), wird die Lösung stark angesäuert. Je nach der Concentration scheidet die beim Ansäuern hellgelb gewordene Flüssigkeit sofort oder nach längerem Stehen einen gelben krystallinischen Niederschlag ab. Die neue Verbindung ist in festem Zustand recht beständig, wird dagegen in Lösung rasch verändert. Besonders empfindlich sind die neutralen Lösungen. Löst man die Verbindung in heissem Wasser, so gelingt es nur ausnahmsweise, aus dieser Lösung wieder Krystalle zu erhalten, meist tritt vollständige Verharzung ein. Aceton- und Alkohol-Lösungen können zuweilen durch Zusatz von Wasser zur Krystallisation gebracht werden, aber nicht ohne Verharzung. Die so erhaltenen Producte waren meist bräunlich gefärbt, schmolzen gegen 102°, erstarrten dann wieder und schmolzen von Neuem unscharf gegen 153°.

Ein reineres Product wird aus sauren Lösungen erhalten; doch ist auch hier für rasches Krystallisiren zu sorgen, will man Verharzung vermeiden. Man löst zweckmässig in schwach erwärmtem, salzsäurehaltigem Alkohol, versetzt die Lösung sofort mit stark verdünnter Salzsäure und regt die Krystallisation durch Reiben mit dem Glasstab an. Es scheiden sich dann meist schon nach wenigen Minuten hellgelbe, feine Nadeln ab, die durch sorgfältiges Waschen mit Wasser von anhaftender Salzsäure befreit werden.

Die so erhaltene Verbindung schmilzt, ohne vorher zu erweichen, bei 194—196° unter Gasentwickelung. Der Körper löst sich leicht in heissem, sehr merklich auch in kaltem Wasser, er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform; aus der Lösung in

Chloroform wird er durch Ligroïn in hellgelben Flocken gefällt. Die Verbindung zeigt das Verhalten einer Säure, sie löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder ausgefällt.

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen entsprechen der Formel $NO_2 . C_6H_4 . NH . N : CH . CO . NH . COOH$.

$C_9H_8N_4O_5$. Ber. C 42.86, H 3.26.
Gef. » 42.25, 42.45, » 3.11, 3.26.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben, wie beim Uranil, zu niedrige Werthe.

### Darstellung von Alloxan-*p*-nitrophenylhydrazon.

6.9 g *p*-Nitranilin werden, wie vorher, diazotirt und die stark saure Flüssigkeit in die salzsäurehaltige Lösung von 8.2 g Barbitursäure eingegossen. Das nach kurzer Zeit abgeschiedene Hydrazon gleicht der *o*-Verbindung in jeder Beziehung. Die hellgelbe Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, wenig löslich in Aceton, fast unlöslich in Aether. Zur Analyse wurde sie aus 60-procentiger Essigsäure umkrystallisirt und in glänzenden, gelben, mikroskopischen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Der Körper löst sich leicht in ätzenden, schwerer in kohlensauren Alkalien.

$$\overset{(4)}{NO_2} . C_6H_4 . \overset{(1)}{NH} . N : C\begin{matrix}CO . NH\\CO . NH\end{matrix}>CO.$$

Ber. C 43.33, H 2.53.
Gef. » 43.55, » 2.65.

### Einwirkung von kohlensaurem Natrium.

Kocht man das *p*-Nitrohydrazon mit überschüssigem Carbonat, so tritt sehr starke Verharzung ein und aus dem Reactionsgemisch ist ein einheitliches Product nicht zu isoliren. Bessere Resultate erhält man bei Anwendung molekularer Mengen. Die zunächst tief roth gefärbte Lösung von je einem Molekül des Hydrazons und des Carbonats wird nach etwa 8-stündigem Kochen gelbbraun. Beim Ansäuern erhält man einen gelben, flockigen Niederschlag, der noch ungleich mehr zur Verharzung neigt, als das *o*-Isomere. Die Reinigung gelingt noch am besten, wenn das Product in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt wird. Es scheiden sich zunächst braune Flocken ab. Sobald die Lösung eine rein hellgelbe Farbe angenommen hat, filtrirt man ab und versetzt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Man erhält ein hellgelbes Pulver, das aus mikroskopischen, sehr kleinen Nadeln besteht. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform löslich,

aber schwerer als das Isomere. Wie Letzteres löst sie sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Sie schmilzt bei 193—194° unter Zersetzung.

$NO_2 . C_6H_4 . NH . N : CH . CO . NH . COOH.$

Ber. C 42.86, H 3.26.
Gef. » 43.27, » 2.97.

Anorgan. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

## 334. André Duboin: Die blauen Gläser, welche Chromoxyd als basischen Bestandtheil enthalten.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Die Experimente, mittels deren man den Saphir erzeugt, brachten auf den Gedanken, dass die blaue Färbung dieses Edelsteins dem Chromoxyd zu verdanken sei. St. Claire Deville und Caron sprechen sich in ihrer Arbeit, die ihnen den Saphir und den Rubin lieferte, sehr bestimmt darüber aus. »Der blaue Saphir wird unter denselben Bedingungen wie der Rubin erzeugt. Auch er ist durch Chromoxyd gefärbt. Der einzige Unterschied besteht in den Mengenverhältnissen des färbenden Stoffes, vielleicht auch in der Oxydationsstufe des Chroms. Aber die Analyse kann in dieser Hinsicht keinen Aufschluss geben, wegen der stets sehr kleinen Quantität des färbenden Stoffes. Bei manchen Versuchen erhielt man neben einander liegend rothe Rubine und Saphire vom schönsten Blau; sie stimmen übrigens in der Farbe mit dem orientalischen Saphir überein, dessen Färbung auf einer unbekannten Ursache beruht.«

Später hat Gaudin beobachtet, dass das in der Reductionsflamme des Knallgasgebläses geglühte Chromoxyd eine himmelblaue, schwach grünliche Farbe annimmt.

Diese Farbe findet sich bei gewissen Saphiren der Insel Ceylon.

Ist nun die Farbe des Saphirs durch Chrom bedingt, so sollte man mit Hülfe von Chromoxyd blaue Gläser erhalten, wenn man in einer reducirenden Atmosphäre operirt.

Zuerst bestätigte ich, dass, wenn man Aluminiumoxyd mit einer sehr kleinen Quantität von Chromoxyd unter Anwendung eines Reductionsmittels (Kohle, Aluminium etc.) erhitzt, man immer eine röthliche, niemals eine blaue Färbung erhält.

In diesem Falle war das Chromoxyd gänzlich reducirt. Das Chromoxyd, für sich mit sehr fein vertheiltem Aluminium stark geglüht, wird unter Knall reducirt.

Weiterhin verwendete ich zur Darstellung von Gläsern Kieselsäure und Borsäure und benutzte jene Aluminium enthaltenden Mischungen, welche zur Fabrication der künstlichen Edelsteine dienen.

Bekanntlich werden zu diesem Zwecke schmelzbare Mischungen angewendet, deren Zusammensetzung sich sehr der Formel nähert

$$4\,{}^1/_2\,SiO_2, Al_2O_3, 3CaO,$$

wobei ein Theil des Kalks durch eine gleiche Quantität von Baryt ersetzt werden kann, damit Steine erhalten werden, die mehr Glanz besitzen und deren Dichte sich weniger von derjenigen feiner Steine entfernt.

Um diese Gläser mittels Chromoxyd zu färben, operirte ich auf folgende Weise:

Ich erhitzte in einem mit Kohlen ausgefütterten Schmelztiegel die verglasbaren Mischungen unter Zusatz von neutralem Kaliumchromat 5 Stunden lang bis zur Rothgluth. Ich habe übrigens bestätigt, dass man dieses Salz durch das Bichromat oder sogar durch Chromoxyd ersetzen kann.

I. Eine Mischung von

$SiO_2$ 135 Theile, $Al_2O_3$ 51 Theile, $CaCO_3$ 150 Theile, $K_2CrO_4$ 9 Theile,

der man ein wenig arsensaures Salz hinzufügt, giebt eine krystallinische Masse, auf deren Untersuchung ich späterhin zurückkommen will, die aber, was uns zunächst interessirt, nur eine blaue Farbe von geringem Glanze hat.

II. Hingegen geben die Compositionen, die Baryt enthalten, blaue Gläser von grosser Schönheit. Ich habe sämmtlichen Kalk durch eine äquivalente Menge Baryt ersetzt. Die Mischung besteht aus

$SiO_2$ 135 Theile, $Al_2O_3$ 51 Theile, $BaCO_3$ 295.5 Theile, $K_2CrO_4$ 7 Theile.

Dies veranlasste mich, zu untersuchen, ob man nicht eine leichter schmelzbare Composition finden könnte, die denselben Glanz hat.

Es ist bekannt, dass die Mischungen aus äquivalenten Mengen von Kalium und Natrium (oder ihrer Chloride oder Carbonate) einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, als die einzelnen Bestandtheile für sich.

Ich habe also versucht, die Hälfte des Kalks durch die äquivalente Menge Baryt zu ersetzen. Die angewandte Mischung hat folgende Composition:

$SiO_2$ 135 Theile, $Al_2O_3$ 51 Theile, $BaCO_3$ 148 Theile, $CaCO_3$ 75 Theile, $K_2CrO_4$ 9 Theile.

Beim Schmelzen giebt sie ein sehr schönes blaues Glas.

III. Gläser mit Borsäure. Bekanntlich kann man in Gläsern einen Theil der Kieselsäure durch Borsäure ersetzen. Ich habe ein

Glas von sehr schönem Blau, welches aber von Säuren zu leicht angegriffen wurde, erhalten, indem ich wie vorher eine Mischung schmolz von

$B_2O_3$ 4 Theilen, $Al_2O_3$ 1 Theil, $K_2CrO_4$ 1 Theil.

Bei diesem Experiment werden die Tiegel sehr oft durchlöchert.

Ersetzt man Borsäure durch Borax, so findet man, dass das Aluminiumoxyd reducirt wird. Bei einem Experimente, wo eine Mischung von Borax, Aluminiumoxyd und einer geringen Quantität Kieselsäure, die $^2/_5$ des Aluminiumoxydes entsprach, geglüht wurde, bildete sich ein metallisches Häutchen, das grösstentheils aus Aluminium bestand.

Als ich schon mehrere Experimente gemacht hatte, wurde mir die Composition eines von Schott & Co. in Jena bereiteten Glases bekannt. Ich habe dieses Glas mittels Chromoxyd blau färben können; die angewandte Mischung hatte folgende Zusammensetzung:

$SiO_2$ 84 Theile, $Bo_2O_3$ 39 Theile, $Al_2O_3$ 16 Theile,
$BaCO_3$ 157.6 Theile, $K_2CrO_4$ 7 Theile.

Im Laufe zahlreicher, in dieser Richtung unternommener Versuche gebrauchte ich verschiedene Reductionsmittel, unter anderen Aluminium und Calciumcarbid. Das Aluminium hat mir keine befriedigenden Resultate gegeben; würde man jedoch bei höherer Temperatur operiren, so wäre es nicht unmöglich, bessere Resultate zu erhalten. Was das Calciumcarbid betrifft, so habe ich mit ihm blaue Gläser erhalten, aber minder schön, als diejenigen, die ich soeben beschrieben habe.

In diesem letzteren Fall operirte ich in einem Graphit-Tiegel. In praktischer Hinsicht hat man eine gewisse Schwierigkeit, die zu verbrauchende Quantität von Carbid zu reguliren, da die angewandten Stoffe immer ein wenig hygroskopisch sind.

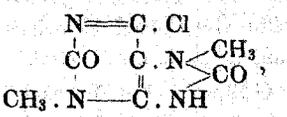
IV. Gemeine Gläser. Die Versuche mit gemeinen Gläsern oder mit Mischungen, die zu ihrer Darstellung dienen, haben keine guten Resultate ergeben. Eine Mischung von 100 Theilen Quarz, 30 Theilen Kaliumcarbonat, 15 Theilen Calciumcarbonat (die dem böhmischen Glase entsprechende Mischung), welcher man 7 Theile Kaliumchromat zufügt, giebt ein Glas, das nur in der Nähe der Kohlenschicht veilchenblau gefärbt ist. Vielleicht könnte man bessere Resultate erhalten, wenn man länger glühte. Fertiges Glas, mit ein wenig Kaliumchromat pulverisirt und geschmolzen, hat mir nur ein grünes Glas gegeben.

Faculté des sciences, Clermont-Ferrand.

## 335. Emil Fischer und Friedrich Ach: Weitere Synthesen von Xanthinderivaten aus methylirten Harnsäuren.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Der erste Uebergang von Methylderivaten der Harnsäure zu denjenigen des Xanthins wurde bei der 1.3-Dimethylharnsäure beobachtet. Dieselbe verwandelt sich beim Erhitzen mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid in Chlortheophyllin, aus welchem das Theophyllin und Caffeïn zuerst synthetisch bereitet wurden[1]). Der gleiche Vorgang konnte später bei der Tetramethylharnsäure durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid allein bewirkt werden, wobei ein Methyl abgespalten und Chlorcaffeïn gebildet wird[2]). Als dann das Hydroxycaffeïn als Trimethylharnsäure erkannt wurde, erschien auch die schon vor vielen Jahren beobachtete Rückverwandlung desselben in Chlorcaffeïn als ein Beispiel der gleichen Reaction[3]). Alle diese methylirten Harnsäuren enthalten nun 2 Methyle im Alloxankern, und das schien anfänglich eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Xanthinbildung zu sein. Denn die Harnsäure selbst verliert bei der Behandlung mit den Chloriden des Phosphors zunächst nicht das in der Stellung 8 befindliche, sondern die beiden im Alloxankern stehenden Sauerstoffatome und geht über in das 8-Oxy-2.6-dichlorpurin[4]), von welchem der Uebergang zu dem Xanthin erst auf einem Umwege über das Trichlorpurin gelang[5]). Aehnliche Erfahrungen wurden bei der 3.7-Dimethylharnsäure gemacht, denn sie verliert beim Erhitzen mit Phosphor-oxychlorid und -pentachlorid zunächst das in der Stellung 6 befindliche Sauerstoffatom und bildet das 3.7-Dimethyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin,

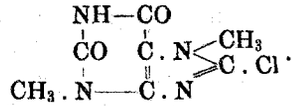


aus welchem dann allerdings auf indirectem Wege auch das 3.7-Dimethylxanthin (Theobromin) gewonnen werden konnte[6]). Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der 7-Methylharnsäure. Durch Erhitzen mit einem Gemisch von Oxychlorid und Pentachlorid wird sie ebenfalls nicht in das entsprechende Chlorxanthin, sondern in 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin verwandelt.

---

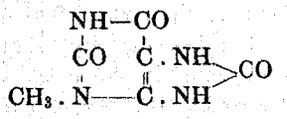
[1]) E. Fischer und L. Ach, diese Berichte 28, 3135.
[2]) E. Fischer, diese Berichte 30, 3010.
[3]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 215, 271.
[4]) E. Fischer und L. Ach, diese Berichte 30, 2208.
[5]) E. Fischer, diese Berichte 30, 2228.
[6]) E. Fischer, diese Berichte 30, 1833.

Da aber gerade die allgemeine Ueberführung von Monomethyl- und Dimethyl-Harnsäuren, wie sie bei der directen Methylirung der Harnsäure gebildet werden, in Xanthine eine leichtere Gewinnung der letzteren gestatten würde, so haben wir uns bemüht, durch Abänderung der experimentellen Bedingungen, diesen Verlauf der Reaction zu erzwingen. Das ist nun gelungen durch Vermeidung des Phosphorpentachlorids. Wird z. B. die 3.7-Dimethylharnsäure mit Phosphoroxychlorid allein zum Sieden erhitzt und das hierbei entstehende Product nach dem Entfernen des überschüssigen Oxychlorids mit Alkohol gekocht, so entsteht nicht das oben erwähnte, in der Stellung 6 substituirte Chlorderivat, sondern statt dessen in sehr befriedigender Ausbeute das 3.7-Dimethyl-2.6-dioxy-8-chlorpurin oder Chlortheobromin,



In derselben Weise lässt sich die 3-Methylharnsäure (α-Methylharnsäure) in das zugehörige Chlorxanthin überführen. Diese Chlorproducte können nach den bekannten Methoden durch Reduction leicht in die entsprechenden Xanthine oder durch Methylirung in die höheren Homologen verwandelt werden.

Das neue Verfahren hat zunächst das bisher nicht beschriebene 3-Methylxanthin geliefert und ferner neue Synthesen des Theobromins und Caffeïns ergeben. Besondere Beachtung verdient endlich der dadurch ermöglichte Uebergang von der α-Methylharnsäure zum Theobromin; denn das aus der ersteren entstehende Methylchlorxanthin geht bei weiterer Methylirung zunächst in Chlortheobromin über. Dadurch wird die Stellung des Alkyls in der α-Methylharnsäure bestimmt. Dass dasselbe sich im Alloxankern befindet, war schon längst durch die von Hill ausgeführte Spaltung in Monomethylalloxan und Harnstoff bewiesen; dagegen blieb es bis jetzt zweifelhaft, ob es sich in der Stellung 1 oder 3 befinde. Da nun in dem Theobromin nach den früheren Darlegungen[1]) die beiden Methyle die Stellung 3 und 7 haben, so folgt für die α-Methylharnsäure die Structurformel



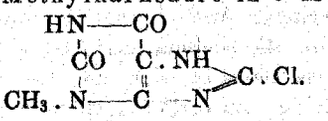
und der Name 3-Methylharnsäure. Aus diesem Resultat wurde dann ferner für die von E. Fischer und H. Clemm aus Monomethylalloxan synthetisch dargestellte, isomere Säure die Formel der 1-Methylharnsäure gefolgert[2]).

[1]) Diese Berichte 30, 554, 1839. [2]) Diese Berichte 30, 3090.

Ausser den zuvor genannten beiden Monomethylharnsäuren ist noch eine dritte von v. Loeben unter dem Namen δ-Methylharnsäure beschrieben worden, welche auch das Methyl im Alloxankern enthält[1]). Wir sind dieser Verbindung bei der directen Methylirung der Harnsäure ebenfalls begegnet, und die Prüfung ihres Verhaltens gegen Phosphoroxychlorid hat uns zu der Ueberzeugung geführt, dass sie nicht, wie E. Fischer und H. Clemm vermutheten, ein Gemenge von 1- und 3-Methylharnsäure ist, sondern als ein selbstständiges chemisches Individuum betrachtet werden muss. Da das Gleiche für die 7-Methyl- und 9-Methyl-Harnsäure gilt, so ist die Zahl der Monomethylharnsäuren, welche sämmtlich das Alkyl an Stickstoff gebunden enthalten, nun auf fünf angewachsen, während in der Harnsäure nur vier substituirbare Wasserstoffatome vorhanden sind.

Die Existenz von diesen fünf Isomeren ist structurchemisch nicht mehr zu erklären, und es scheint deshalb nöthig zu werden, die gebräuchliche Structurformel der Harnsäure, welche alle ihre sonstigen Verwandlungen am besten veranschaulicht, durch räumliche Betrachtungen zu erweitern. Man könnte dabei mit Rücksicht auf die doppelte Bindung in der Kohlenstoffkette an eine Isomerie im Sinne von Fumar- und Maleïn-Säure denken. Es ist aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Grund der Verschiedenheit beim Stickstoff zu suchen ist. Jedenfalls werden wir versuchen, diese für die Theorie der Harnsäure recht interessante Isomerie, welche man voraussichtlich auch bei den anderen Purinkörpern finden wird, weiter aufzuklären.

Verwandlung der 3-Methylharnsäure in 3-Methylchlorxanthin,



1 Theil getrocknete und fein gepulverte, reine 3-Methylharnsäure (α-Methylharnsäure) wird mit 8.5 Theilen Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäss unter steter Bewegung auf 130—140° erhitzt, bis eine klare, braunrothe Lösung entstanden ist. Je nach dem Grade der Vertheilung und der mechanischen Bewegung sind hierzu 5—9 Stunden erforderlich. Die Lösung wird dann im Vacuum zur Entfernung des Phosphoroxychlorids möglichst vollständig eingedampft und der braune, firnissartige Rückstand mit der 20-fachen Menge Alkohol 2—3 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Dabei entsteht anfangs eine klare Lösung, aus welcher sich aber bald das Methylchlorxanthin als körnige, gelbe Krystallmasse abscheidet. Die Gewinnung desselben aus dem firnissartigen Rohproduct kann übrigens

[1]) Ann. d. Chem. 298, 181.

auch durch Behandlung mit Wasser geschehen, wobei zuerst unter lebhafter Erwärmung Lösung erfolgt und dann nach einiger Zeit die Krystallisation des Methylchlorxanthins eintritt. Das Product wird zunächst in verdünnter Natronlauge heiss gelöst, mit Thierkohle behandelt, durch Schwefelsäure wieder ausgefällt und dann aus heissem Wasser, wieder unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt, bis es farblos geworden ist.

Das aus Wasser umkrystallisirte Product enthält 1 Molekül Wasser, welches beim mehrstündigen Erhitzen auf 115° völlig entweicht. Beim mehrtägigen Stehen an der Luft nimmt die getrocknete Substanz das Wasser wieder auf.

0.6317 g Substanz verloren 0.0544 g $H_2O$.

$C_6H_5N_4O_2Cl + H_2O$. Ber. $H_2O$ 8.24.
Gef. » 8.61.

Das getrocknete Präparat gab folgende Zahlen:

0.1616 g Sbst.: 0.2124 g $CO_2$, 0.0426 g $H_2O$.
0.1570 g Sbst.: 0.2063 g $CO_2$, 0.0404 g $H_2O$.
0.1486 g Sbst.: 34.7 ccm N (7°, 753 mm).
0.1879 g Sbst.: 46.1 ccm N (17°, 752 mm).
0.1963 g Sbst.: 0.1369 g AgCl.

$C_6H_5N_4O_2Cl$. Ber. C 35.91, H 2.49, N 27.93, Cl 17.70.
Gef. » 35.85, 35.83, » 2.93, 2.86, » 28.06, 28.17, » 17.25.

Das 3-Methylchlorxanthin zersetzt sich bei 340—345° unter Aufschäumen. Die wasserhaltige Verbindung verlangt zur Lösung ungefähr 250 Theile kochendes Wasser. Sie ist auch in Alkohol nur wenig und noch schwerer in Aceton, Essigester oder Benzol löslich. Die wasserfreie Verbindung löst sich ebenfalls in absolutem Alkohol schwer und krystallisirt nach starkem Einengen in farblosen, häufig concentrisch verwachsenen Blättchen. Aus Wasser erhält man beim langsamen Erkalten glänzende, flache, prismatische Krystalle.

In verdünnten Alkalien ist das Methylchlorxanthin sehr leicht löslich, durch starke Natronlauge wird aber daraus das Natriumsalz in sehr feinen Nädelchen gefällt. Warmes Ammoniak löst ebenfalls leicht, und bei genügender Concentration krystallisirt das Ammoniumsalz in sehr feinen Nadeln; durch längeres Kochen mit Wasser wird es völlig in Methylchlorxanthin und Ammoniak zerlegt. Das Baryumsalz ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen Nädelchen. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen farblosen, gallertigen Niederschlag, der auch beim Kochen beständig ist.

Concentrirte Mineralsäuren, besonders concentrirte Schwefelsäure lösen die Verbindung leicht, lassen sie aber beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen. Durch warme Salpetersäure oder durch Chlorwasser wird sie leicht oxydirt und giebt recht stark die Murexid-

reaction. Durch 3-stündiges Erhitzen mit der 8-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 auf 125° wird das Methylchlorxanthin in 3-Methylharnsäure zurückverwandelt.

### Verwandlung von 3-Methylchlorxanthin in Chlortheobromin.

Dieselbe lässt sich in alkalischer Lösung sowohl mit Jodmethyl wie mit methylschwefelsaurem Kalium ausführen. Bei Anwendung des ersteren löst man 11 g Methylchlorxanthin in 66 ccm Normalkalilauge, fügt 10 g Jodmethyl ($1^1/_2$ Mol.) hinzu und erhitzt im geschlossenen Rohr unter dauerndem Schütteln 3 Stunden auf 90°. Schon während der Operation scheidet sich das Chlortheobromin krystallinisch ab. Im zweiten Falle wird 1 g Methylchlorxanthin wiederum in 6 ccm Normalkalilauge gelöst und nach Zusatz von 1.2 g methylschwefelsaurem Kalium im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Auch hier fällt das Chlortheobromin schon in der Wärme aus. Die Ausbeute ist in beiden Fällen recht befriedigend. Zur Reinigung wird das Product in Alkali oder Ammoniak gelöst und durch verdünnte Säuren oder durch Wegkochen des Ammoniaks wieder gefällt. War das Methylchlorxanthin rein, so ist auch das Chlortheobromin kaum gefärbt. Zur völligen Reinigung wird dasselbe aus ungefähr 250 Theilen siedendem Wasser umkrystallisirt. Es scheidet sich aus dieser Lösung beim raschen Abkühlen in feinen, farblosen, häufig büschelförmig verwachsenen Nädelchen oder beim langsamen Erkalten in glänzenden, kurzen Prismen ab. Das im Vacuum getrocknete Präparat verlor beim Erhitzen auf 110° nicht an Gewicht.

0.2064 g Sbst.: 0.2963 g $CO_2$, 0.0633 g $H_2O$.
0.1896 g Sbst.: 42.7 ccm N (18°, 764 mm).

$C_7H_7N_4O_2Cl$. Ber. C 39.16, H 3.27, N 26.11.
Gef. » 39.14, » 3.41, » 26.16.

Die Verbindung schmilzt bei 291° (corr. 304°) zu einer fast farblosen Flüssigkeit. Sie löst sich in ungefähr 250 Theilen kochendem Wasser; schwerer ist sie in heissem Alkohol löslich. Von verdünnten Alkalien wird sie sehr leicht aufgenommen, aus diesen Lösungen aber durch concentrirtes Alkali als Salz gefällt; sowohl Kalium- wie Natrium-Verbindung krystallisiren dabei in feinen Nädelchen. Das Baryumsalz ist auch in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten sofort in sehr feinen, biegsamen Nädelchen. Von warmem, wässrigem Ammoniak wird die Verbindung ziemlich schwer, aber doch bedeutend leichter, als von Wasser aufgenommen. Silbernitrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen farblosen, amorphen Niederschlag, welcher in überschüssigem Ammoniak löslich ist und beim Wegkochen desselben in der gleichen

Form wieder ausfällt. Von verdünnten Mineralsäuren wird Chlortheobromin sehr wenig, von concentrirten etwas leichter gelöst; es besitzt also nur geringe basische Eigenschaften und gleicht im Ganzen sehr dem längst bekannten Bromtheobromin[1]).

Die Reduction der Chlorverbindung zum Theobromin gelingt am leichtesten mit Jodwasserstoff. Man erwärmt die Verbindung mit der 8-fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 unter Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbade, wobei nach 15—20 Minuten eine klare, farblose Lösung entsteht. Beim Verdampfen derselben bleibt das Theobromin-Jodhydrat in farblosen Krystallen zurück. Dieselben werden entweder durch Wasser oder noch besser durch Ammoniak zerlegt, das überschüssige Ammoniak weggedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus heissem Wasser erhält man das Theobromin in farblosen, kleinen Krystallen, welche gegen 345° schmelzen und alle Eigenschaften der natürlichen Base, insbesondere auch die charakteristische Verbindung mit Salpetersäure und Silbernitrat liefern. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

Ebenso leicht kann das Chlortheobromin in Chlorcaffeïn übergeführt werden. 2 g Chlortheobromin wurden in 11.2 ccm Normalkalilauge (etwas mehr als 1 Molekül) gelöst und nach Zusatz von 1.6 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr unter dauernder Bewegung der Flüssigkeit 3 Stunden auf 90° erwärmt, wobei sehr bald die Krystallisation des Chlorcaffeïns begann. Dasselbe wurde nach dem Erkalten filtrirt, mit wenig verdünnter Natronlauge ausgewaschen, wieder filtrirt und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 95 pCt. des angewandten Chlortheobromins, und aus der ersten wässrigen Mutterlauge konnten weitere 5 pCt. durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt werden, sodass auch diese Reaction nahezu quantitativ verläuft. Das Chlorcaffeïn wurde nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser durch den Schmelzpunkt und ferner noch durch die Ueberführung in Aethoxy- und Hydroxy-Caffeïn identificirt.

Das Chlortheobromin ist bisher aus dem Theobromin nicht dargestellt worden. Im Gegensatz zum Chlorcaffeïn entsteht es nämlich nicht, wenn die Base mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium[2]) oxydirt oder in siedendem Chloroform mit Chlorgas[3]) behandelt wird. Ebenso verläuft die Einwirkung des gasförmigen Chlors auf das trockne Theobromin bei 130° wenig glatt; denn es bildet sich dabei nur eine

---

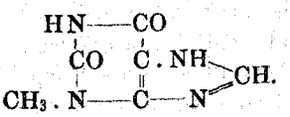
[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 305.

[2]) E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 304; ferner Clemm, diese Berichte **31**, 1450.

[3]) E. Fischer und F. Frank, diese Berichte **30**, 2606.

verhältnissmässig geringe Quantität von Chlortheobromin. Leichter gelingt seine Bereitung bei Anwendung von Chlorjod. Man trägt zu dem Zweck 1 g fein gepulvertes Theobromin in 4 ccm Chlorjod ein, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade, verdampft dann das überschüssige Chlorjod unter stark vermindertem Druck und behandelt den Rückstand mit schwefliger Säure. Dabei bleibt ein grauweisses Product zurück, welches filtrirt, in Alkali gelöst und durch Schwefelsäure wieder gefällt wird. Das so erhaltene Product ist rein weiss und liefert beim einmaligen Umkrystallisiren aus heissem Wasser reines Chlortheobromin. Die Ausbeute beträgt 30—40 pCt. des Theobromins.

3-Methylxanthin,



Die Reduction der Chlorverbindung geht sehr leicht und glatt von Statten, wenn sie in der üblichen Weise mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 unter Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis die Lösung farblos geworden ist. Beim Eindampfen krystallisirt das Jodhydrat in ziemlich derben Prismen. Uebergiesst man dasselbe mit nicht zu viel Wasser, so löst es sich zunächst, aber nach kurzer Zeit scheidet sich das freie Methylxanthin, dessen Salze schon durch Wasser zerlegt werden, als Krystallpulver ab. Noch vollständiger gewinnt man es durch Uebersättigen des Jodhydrats mit verdünntem Ammoniak und völliges Abdampfen, wobei die Ammoniakverbindung zersetzt wird. Beim Aufnehmen des Rückstandes mit kaltem Wasser bleibt dann das Methylxanthin zurück. Zur Reinigung wird das Product in verdünnter, warmer Natronlauge gelöst, wenn nöthig, mit Thierkohle behandelt und mit Essigsäure wieder gefällt. Für die Analyse wurde es nochmals aus kochendem Wasser krystallisirt und bei 110° getrocknet, wobei aber keine Gewichtsabnahme stattfand.

0.1263 g Sbst.: 0.1996 g $CO_2$, 0.0463 g $H_2O$.

0.1611 g Sbst.: 44.1 ccm N (9°, 769 mm).

$C_6H_6N_4O_2$. Ber. C 43.37, H 3.61, N 33.73.
Gef. » 43.10, » 4.07, » 33.32.

Das 3-Methylxanthin färbt sich beim Erhitzen gegen 360° gelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur allmählich, ohne zu schmelzen. Es krystallisirt aus kochendem Wasser, wovon es ungefähr 350 Theile zur Lösung verlangt, in feinen, glänzenden Nädelchen, oder bei grösserer Menge in kleinen, schief abgeschnittenen Prismen. In absolutem Alkohol löst es sich schwerer als in Wasser, und noch schwieriger wird es von Chloroform und Essigester aufgenommen.

In verdünnten Alkalien ist das Methylxanthin sehr leicht löslich, concentrirte Natronlauge fällt daraus das Natriumsalz in der Kälte als sehr feine, biegsame Nädelchen. Von warmem Ammoniak wird es ebenfalls ziemlich leicht gelöst, scheidet sich aber beim Wegkochen des Ammoniaks wieder ab. Das Baryumsalz ist selbst in heissem Wasser recht schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr feinen Täfelchen.

Mit den Mineralsäuren bildet das Methylxanthin ebenfalls krystallisirte, aber wenig beständige Salze. Das Hydrochlorat scheidet sich aus der Lösung der Base in warmer starker Salzsäure, wovon verhältnissmässig viel nöthig ist, beim Erkalten in feinen Nädelchen aus. Das schön krystallisirende Jodhydrat ist schon zuvor erwähnt. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 löst in der Wärme ziemlich leicht, und beim Erkalten fällt das Nitrat in derben, aber nicht sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen. Das Salz kann für die Reinigung der Base benutzt werden. Versetzt man die salpetersaure Lösung mit überschüssigem Silbernitrat, so fällt in der Kälte ein krystallinischer Niederschlag, welcher meist aus Nadeln besteht, sich in der Wärme leicht wieder auflöst und beim langsamen Erkalten in langen, dünnen Prismen krystallisirt. Dagegen erzeugt Silbernitrat in der ammoniakalischen Lösung des Methylxanthins einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher auch in der Hitze beständig ist. Mit Chlorwasser oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium giebt Methylxanthin wie alle Xanthine sehr schön die Murexidreaction.

Die Verbindung ist ganz verschieden von dem Methylxanthin, welches von Krüger und Salomon im Harn gefunden wurde, wie diese Herren durch den directen Vergleich beider Präparate feststellen konnten[1]).

### Methylirung des 3-Methylxanthins.

Wird das 3-Methylxanthin in alkalischer Lösung mit Jodmethyl behandelt, so entsteht je nach den Bedingungen Theobromin oder Caffeïn. Zur Gewinnung des ersteren löst man die Verbindung in der für $1^1/_4$ Mol. berechneten Menge Normalkalilauge, fügt $1^1/_4$ Mol. Jodmethyl hinzu und erwärmt im geschlossenen Gefäss unter dauerndem Schütteln 3 Stunden auf 80°. Nach dem Erkalten hat sich das Theobromin abgeschieden und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden. Es wurde durch Analyse, Schmelzpunkt und das charakteristische Doppelsalz mit Silbernitrat identificirt.

Verwendet man bei der Methylirung $2^1/_4$ Mol. Kalilauge und die entsprechende Menge Jodmethyl und erhitzt wieder 3 Stunden unter

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 24, 384.

Schütteln auf 80°, so enthält die Flüssigkeit eine grosse Menge von Caffeïn, welches nach dem starken Einengen und Uebersättigen mit kaltem Alkali durch Auslaugen mit Chloroform und Umkrystallisiren aus Benzol leicht gereinigt werden kann. Die Ausbeute beträgt über 100 pCt. des angewandten Methylxanthins.

### Verwandlung der 3.7-Dimethylharnsäure in Chlortheobromin.

Sehr fein gepulverte, trockne 3.7-Dimethylharnsäure wird mit der $8^1/_2$-fachen Gewichtsmenge Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler gekocht, bis klare Lösung erfolgt. Die Dauer der Operation schwankt zwischen 5 und 20 Stunden, je nach dem Grade der Vertheilung und der Reinheit der angewandten Säure. Nachdem jetzt das Phosphoroxychlorid im Vacuum möglichst vollständig abdestillirt ist, wird der firnissartige Rückstand in 6—8 Theilen absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Chlortheobromins, welches offenbar aus einer bisher nicht isolirten Zwischenverbindung erst durch die Wirkung des Alkohols entsteht. Zur Vervollständigung dieser Reaction ist aber mehrstündiges Kochen erforderlich; dabei empfiehlt es sich, den dicken Krystallbrei etwa nach einer halben Stunde abzufiltriren und die Mutterlauge von neuem zu erhitzen. Die Ausbeute beträgt über 90 pCt. der angewandten Dimethylharnsäure, sodass der Verlauf der Reaction als ein recht glatter bezeichnet werden kann. Zur Reinigung wird das Chlortheobromin in verdünntem, kaltem Alkali gelöst, mit etwas Thierkohle geschüttelt, aus dem Filtrat mit Schwefelsäure wieder gefällt und zum Schluss aus etwa 250 Theilen kochendem Wasser umkrystallisirt.

Das Product zeigte alle Eigenschaften, welche zuvor für das Chlortheobromin angegeben sind. Zur völligen Identificirung wurde es noch in Theobromin, sowie in Chlorcaffeïn übergeführt.

Berlin und Waldhof bei Mannheim.

## 336. Emil Fischer und Erwin Hoffa: Ueber einige aromatische Acetale und Aldehyde.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Juli von Hrn. E. Fischer.)

Die Bereitung der Acetale aus den Aldehyden durch sehr verdünnte alkoholische Salzsäure[1]), welche in der Fettreihe so gute Resultate liefert, lässt bei manchen aromatischen Aldehyden vom Typus des Bittermandelöls in Bezug auf Ausbeute zu wünschen übrig. Erst bei Einführung stark negativer Gruppen wird diese Schwierigkeit wieder beseitigt. Anders verhalten sich diejenigen aromatischen Aldehyde, bei denen die Aldehydgruppe nicht unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist; denn die nachfolgenden Versuche beweisen, dass der Phenylacetaldehyd, der Zimmt- und der Hydrozimmt-Aldehyd fast ebenso leicht und vollständig wie die rein aliphatischen Verbindungen acetalisirt werden.

Das Zimmtacetal, welches durch dieses Verfahren ein leicht darstellbares Product geworden ist, lässt sich im Gegensatz zum Aldehyd selbst durch Natrium in alkoholischer Lösung zum Hydrozimmtacetal reduciren, und die Zersetzung des letzteren mit wässriger Salzsäure hat eine viel bequemere Darstellung des bis jetzt recht schwer zugänglichen Hydrozimmtaldehyds ergeben. Ferner kann das Zimmtacetal durch Permanganat zu Phenylglycerinacetal oxydirt werden, geradeso wie kürzlich A. Wohl[2]) aus dem Acroleïnacetal das Glycerinacetal erhalten hat. Seine Spaltung durch verdünnte Säuren liefert endlich ein Product, welches nach dem Verhalten gegen Phenylhydrazin und Natriumbisulfit der Phenylglycerinaldehyd zu sein scheint.

---

[1]) E. Fischer und G. Giebe, diese Berichte **30**, 3053 und **31**, 545. Wenn Hr. Claisen bei Besprechung unserer Versuche daran erinnert (diese Berichte **31**, 1011), dass er die acetalartigen Verbindungen des Acet- und Benz-Aldehyds mit $\beta$-Naphtol durch Eisessig und wenig Salzsäure darstellte, so vergisst er, dass lange vor ihm Geuther die Wirkung der Mineralsäuren bei der Bildung der gewöhnlichen Acetale geprüft, aber für ungünstig erklärt hatte, wie in unserer Mittheilung ausdrücklich angeführt wurde. Um die nützliche Anwendung der Mineralsäuren hier zu erkennen, bedurfte es also neuer Versuche, an welche aber Hr. Claisen offenbar nicht gedacht hat. Das neue Verfahren von Claisen, Acetale mit Hülfe von Orthoameisenester zu bereiten, welches wir früher anzuführen versäumt haben, ist gewiss allgemeiner anwendbar, als das unserige, da es auch für die Ketone gilt. Trotzdem wird man es wegen seiner grösseren Umständlichkeit für die Bereitung der Aldehydacetale nur dort benutzen, wo die verdünnte alkoholische Salzsäure schlechte Ausbeuten giebt. E. Fischer.

[2]) Diese Berichte **31**, 1796.

Phenylacetaldehyddimethylacetal, $C_6H_5 . CH_2 . CH(OCH_3)_2$.

Beim Vermischen von Phenylacetaldehyd mit der vierfachen Gewichtsmenge Methylalkohol, welcher 1 pCt. Chlorwasserstoff enthält, giebt sich die Acetalbildung durch sofortige Erwärmung kund. Zur Vervollständigung der Reaction bleibt die Flüssigkeit zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen und wird dann mit der 6-fachen Menge Wasser vermischt, in welchem ein Ueberschuss von Kaliumcarbonat zur Neutralisation der Salzsäure aufgelöst ist. Das abgeschiedene Oel, welches ein Gemisch von Acetal und wenig unverändertem Aldehyd ist, wird ausgeäthert und dann zur Isolirung des Acetals in der früher beschriebenen Weise mit einer Lösung von Hydroxylamin behandelt. Nach dem Ausschütteln mit Petroläther genügt eine fractionirte Destillation zur völligen Reinigung des Productes. Die Ausbeute betrug 95 pCt. des angewandten Aldehyds.

0.1956 g Sbst.: 0.5167 g $CO_2$, 0.1469 g $H_2O$.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 72.04, » 8.34.

Das Acetal siedet bei 219—221° (corr.) unter 754 mm Druck. Es hat bei 18° das spec. Gewicht 1.0042 und aromatischen, wenig charakteristischen Geruch. Durch Kochen mit verdünnter wässriger Salzsäure wird es rasch in den Aldehyd zurückverwandelt.

Zimmtaldehyddimethylacetal, $C_6H_5 . CH : CH . CH(OCH_3)_2$.

Die Acetalisirung dieses Aldehyds erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich langsam; trotzdem empfiehlt es sich nicht, zu erwärmen; denn schon bei 100° bildet sich neben Acetal eine kohlenstoffärmere Substanz, welche wahrscheinlich durch Addition von Alkohol an das Acetal entsteht, und dem beim Acroleïn als einziges Product resultirenden Trialkyloxypropan entsprechen würde. — Für die Darstellung des Zimmtaldehyddimethylacetals wird deshalb der käufliche Zimmtaldehyd einmal destillirt, dann mit der 4-fachen Menge 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure vermischt, wobei ganz schwache Erwärmung stattfindet, und die Lösung 6 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Isolirung des Acetals geschieht in der mehrfach beschriebenen Weise, wobei der unveränderte Aldehyd durch Verwandlung in das Oxim entfernt wird. Die Ausbeute an reinem, constant siedendem Acetal beträgt 70 pCt. des angewandten Aldehyds.

0.1814 g Sbst.: 0.4913 g $CO_2$, 0.1270 g $H_2O$.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.16, H 7.87.

Gef. » 73.86, » 7.78.

Die Verbindung, deren Gewinnung nach diesem Verfahren schon früher angekündigt wurde[1]), ist inzwischen von Claisen[2]), der sie

[1]) Diese Berichte 31, 549. [2]) Diese Berichte 31, 1017.

mit Hülfe des Orthoameisensäureesters erhielt, beschrieben worden. Unsere Beobachtungen stimmen mit seinen Angaben recht gut überein. Wir fanden den Siedepunkt unter 14 mm Druck bei 127—129° (Claisen beobachtete bei 11 mm Druck 125—127°). Das specifische Gewicht fanden wir 1.021 bei 17°, während Claisen 1.023 bei 15° notirt.

Das Zimmtacetal ist ein farbloses Oel, dessen Geruch an denjenigen der Fruchtäther, aber nicht mehr an Zimmt erinnert. Beim Kochen mit sehr verdünnter wässriger Salzsäure wird es bald in Aldehyd zurückverwandelt.

Die obige Darstellung des Acetals ist sehr viel einfacher, als die von Claisen benutzte Methode, und da sie nahezu die gleiche Ausbeute liefert, so wird man sie wohl für die praktische Darstellung des Acetals vorziehen.

### Reduction des Zimmtaldehyddimethylacetals.

Die Verwandlung des Zimmtacetals in Hydrozimmtacetal lässt sich mit Natrium und Alkohol ausführen, erfordert aber bis zur Vollendung der Reaction einen grossen Ueberschuss des Metalls. Dem entsprechend werden 25 g Zimmtaldehyddimethylacetal mit 1300 ccm absolutem Aethylalkohol in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vermischt und allmählich im Laufe von etwa einer Stunde 106 g Natrium so eingetragen, dass die Flüssigkeit stets in starkem Sieden bleibt, wozu später die Zufuhr von Wärme nöthig ist. Während der Operation färbt sich die Flüssigkeit tief dunkel, wird aber zum Schluss wieder schwach gelb und erstarrt beim Erkalten durch Ausscheidung von Natriumäthylat. Nach Zusatz von etwa 200 ccm Wasser wird jetzt der Alkohol unter vermindertem Druck zum grössten Theil abgedampft, der Rückstand in Wasser gegossen und das abgeschiedene Oel ausgeäthert und destillirt. Unter gewöhnlichem Druck siedet es zum allergrössten Theil von 220—240° und bei 13 mm von 102—114°. Es besteht der Hauptmenge nach aus Hydrozimmtacetal, enthält aber auch Producte, welche die Fehling'sche Lösung stark reduciren. Da die völlige Reinigung durch fractionirte Destillation Schwierigkeiten macht, so empfiehlt es sich, das Acetal in Aldehyd überzuführen und diesen durch die Natriumbisulfitverbindung zu reinigen. Zu dem Zweck wird das rohe Acetal mit der 50-fachen Menge 3-procentiger Schwefelsäure am besten in einer Kohlensäureatmosphäre 1½ Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann die Mischung ausgeäthert und der rohe Aldehyd nach dem Verdampfen des Aethers mit einer 40-procentigen Natriumbisulfitlösung, von welcher etwa das Dreifache der berechneten Menge anzuwenden ist, mehrere Stunden geschüttelt. Hierbei scheidet sich die Bisulfit-

verbindung des Hydrozimmtaldehyds als farbloses Krystallpulver ab. Dieselbe wird filtrirt, auf porösem Thon getrocknet und durch Waschen mit Alkohol und Aether von den noch anhaftenden öligen Producten völlig befreit. Sie lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, was aber für die Darstellung des Aldehyds überflüssig ist. Man löst vielmehr in heissem Wasser, versetzt mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure und kocht etwa eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wird der Hydrozimmtaldehyd ausgeäthert und unter vermindertem Druck destillirt.

Hydrozimmtaldehyd, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CHO$.

Die Bildung des Aldehyds bei der trocknen Destillation von hydrozimmtsaurem Calcium und ameisensaurem Calcium wird von W. von Miller und G. Rohde[1]) kurz erwähnt. Die dort in Aussicht gestellte ausführlichere Beschreibung konnten wir in der Literatur nicht finden. Dagegen ist das Oxim von Dollfuss[2]) aus dem Präparat jener Herren dargestellt worden. Wir haben zum Vergleich mit unserem Präparat die Verbindung aus hydrozimmtsaurem Calcium selbst dargestellt und die Identität feststellen können. Da die trockne Destillation der Calciumsalze eine recht schlechte Ausbeute giebt (5—10 pCt.), so ist die oben erwähnte Darstellung aus dem leicht zugänglichen Zimmtacetal zweifellos vorzuziehen, denn die Ausbeute an reinem Aldehyd betrug hier 33 pCt. des angewandten Zimmtacetals oder 50 pCt. der Theorie. Vom Zimmtaldehyd aus gerechnet, wird trotz der zahlreichen Operationen eine Ausbeute von etwa 25 pCt. der Theorie gewonnen.

Der Hydrozimmtaldehyd siedet unter 13 mm Druck bei 104—105° (corr.) und bei 744 mm von 221—224° (corr.).

0.2020 g Sbst.: 0.5972 g $CO_2$, 0.1410 g $H_2O$.

$C_9H_{10}O$. Ber. C 80.59, H 7.46.
Gef. » 80.63, » 7.75.

Den Schmelzpunkt des Oxims fanden wir übereinstimmend mit Dollfuss bei 93—94°.

Hydrozimmtaldehyddimethylacetal,
$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH(OCH_3)_2$.

Beim Vermischen des Hydrozimmtaldehyds mit der vierfachen Menge 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure tritt eine Erwärmung von mehr als 20° ein. Um die Acetalisirung möglichst weit zu treiben, lässt man mehrere Tage stehen oder erhitzt etwa 15 Stunden auf 100°, giesst dann in Wasser, welches Kaliumcarbonat enthält,

[1]) Diese Berichte 23, 1080. [2]) Diese Berichte 26, 1971.

und reinigt das ausgeätherte Acetal durch Destillation im Vacuum. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. des Aldehyds. Nach dem weiteren Reinigen mit alkalischer Hydroxylaminlösung betrug die Ausbeute noch 77 pCt. Das im Vacuum destillirte Product gab folgende Zahlen:

0.1527 g Sbst.: 0.4105 g $CO_2$, 0.1262 g $H_2O$.

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.88.
Gef. » 73.32, » 9.18.

Es siedet unter 15 mm Druck bei 114° (corr.) und unter 760 mm Druck bei 240—241° (corr.). In letzterem Falle scheint aber eine ganz geringe Zersetzung einzutreten. Der Geruch der Verbindung erinnert ebenfalls an die Fruchtäther.

Dasselbe Präparat wurde auch mit dem Hydrozimmtaldehyd aus hydrozimmtsaurem Calcium dargestellt, wobei die Erscheinungen dieselben waren. Nur gab die Analyse eine geringe Differenz im Kohlenstoff:

0.2139 g Sbst.: 0.5768 g $CO_2$, 0.1727 g $H_2O$.
0.2094 g Sbst.: 0.5646 g $CO_2$, 0.1682 g $H_2O$.

Ber. C 73.33, H 8.88.
Gef. » 73.54, 73.53, » 8.97, 8.92.

Da wir durch die neue Methode in Besitz einer grösseren Menge von Hydrozimmtaldehyd gelangt waren, so haben wir denselben noch mit Acetaldehyd nach dem bekannten allgemeinen Verfahren durch Alkali condensirt und dadurch einen neuen Aldehyd von der Formel $C_{11}H_{12}O$ erhalten, welcher nach der modernen Nomenclatur als

Phenpentenal, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH : CH . CHO$,

bezeichnet werden kann. 1.5 Theile Acetaldehyd wurden in 90 Theilen Wasser gelöst, 1 Theil Hydrozimmtaldehyd zugefügt und in die aufgeschüttelte Suspension 1 Theil 10-procentige Natronlauge allmählich

unter 18 mm Druck destillirt, wo sein Siedepunkt bei 140—141° (uncorr.) lag. Die Ausbeute betrug 25 pCt. des angewandten Hydrozimmtaldehyds. Das nochmals im Vacuum fractionirte Oel gab folgende Zahlen:

0.2110 g Sbst.: 0.6369 g $CO_2$, 0.1436 g $H_2O$.

$C_{11}H_{12}O$. Ber. C 82.50, H 7.50.
Gef. » 82.32, » 7.56.

Das Phenpentenal siedet unter 13 mm Druck ziemlich constant bei 138—139° (corr.) und zeigt die gewöhnlichen Reactionen der Aldehyde; so färbt es die fuchsinschweflige Säure blauviolet, reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme und verwandelt sich, wenn es längere Zeit in dünner Schicht an der Luft steht, in eine Säure, welche in Nadeln krystallisirt und in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Ihren Schmelzpunkt fanden wir bei 102.5° (corr.). Wahrscheinlich ist dieselbe identisch mit der von Fittig und Hoffmann[1]) beschriebenen Phenyl-$\alpha\beta$-pentensäure, jedoch reichte unser Material für die sichere Identificirung nicht aus.

Vermischt man den Aldehyd mit Phenylhydrazin, so findet schwache Erwärmung und bald nachher Trübung durch Ausscheidung von Wasser statt. Wäscht man dann mit verdünnter Essigsäure, so bleibt ein Oel, welches bald erstarrt und aus Petroläther in farblosen, biegsamen Nadeln krystallisirt, welche ungefähr bei 100° schmelzen. Ebenso leicht bildet er ein Oxim. Zur Darstellung desselben löst man salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser, fügt die äquivalente Menge Natronlauge hinzu, dann eine dem Chlorhydrat gleiche Menge des Aldehyds und schliesslich noch so viel Alkohol bezw. Wasser, bis eine klare Lösung entsteht. Nach einstündigem Stehen fällt auf weiteren Zusatz von Wasser das Oxim krystallisirt aus, und nach 12 Stunden ist, wenn die Menge des Alkohols nicht zu gross war, die Ausbeute an fast reinem Product etwa 70 pCt. des Aldehyds. Das Product wird in wenig warmem Aether gelöst und durch Petroläther wieder abgeschieden. Es bildet dann farblose, an den Enden gezackte, prismatische Krystalle, welche schon bei 100° anfangen zu sintern und bei 109° (corr.) schmelzen.

0.1494 g Sbst.: 10.6 ccm N (22°, 759.5 mm).

Ber. N 8.00. Gef. N 8.05.

Das Oxim löst sich in Alkali und wird durch Essigsäure daraus gefällt. — Neben dem krystallisirten Product entsteht noch ein stickstoffhaltiges Oel, welches in der alkoholischen Mutterlauge enthalten ist und welches nicht näher untersucht wurde.

[1]) Ann. d. Chem. **283**, 310.

Phenylglycerinaldehyddimethylacetal,
$C_6H_5 . CH(OH) . CH(OH) . CH(OCH_3)_2$.

Für die Bildung dieser Verbindung aus dem Zimmtacetal ist theoretisch nur 1 Atom Sauerstoff erforderlich. Der Versuch hat aber gezeigt, dass die Ausbeute besser wird, wenn man die Oxydation mit der für $1\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff berechneten Menge Permanganat bewerkstelligt. — 15 g Zimmtaldehyddimethylacetal werden mit 150 g Eiswasser durch einen stark wirkenden Rührer emulgirt und eine Lösung von 13.5 g Kaliumpermanganat in 220 g Wasser, welcher noch 10 ccm 33-procentiger Natronlauge zugesetzt war, im Lauf einer Stunde zugetropft, wobei die Mischung dauernd auf 0° zu halten ist. Das Permanganat wird sehr rasch verbraucht, und es resultirt zunächst eine dunkelbraune Lösung. Fügt man nachher Aether zu, so erfolgt sehr bald die Abscheidung des Braunsteins. Das Ausäthern muss 8—10 Mal wiederholt werden. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein Oel zurück, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Die Krystalle sind das Phenylglycerinacetal. Durch Waschen mit Petroläther können sie von dem anhaftenden Oel befreit werden. Zur völligen Reinigung genügt es, das Product in wenig Aether zu lösen und durch Petroläther wieder auszufällen. Das Phenylglycerinacetal wird so in farblosen, glänzenden Blättchen oder bei langsamer Krystallisation in etwas grösseren, Rhomben-ähnlichen Tafeln erhalten. Die Ausbeute beträgt ungefähr 35 pCt. des angewandten Zimmtacetals. Nebenher entstehen beträchtliche Mengen von Benzoësäure, welche der alkalisch wässrigen Lösung nach dem Ansäuern mit Aether entzogen werden kann. Zur Analyse wurde das Phenylglycerinaldehyddimethylacetal über Schwefelsäure getrocknet:

0.1928 g Sbst.: 0.4383 g $CO_2$, 0.1322 g $H_2O$.

$C_{11}H_{16}O_4$. Ber. C 62.26, H 7.54.
Gef. » 62.00, » 7.62.

Das Product beginnt bei 76° zu sintern und schmilzt bei 79—80° (corr.). Es destillirt bei gewöhnlichem Druck zum Theil unzersetzt.

Es löst sich in weniger, als der gleichen Menge heissem Wasser. Viel geringer ist die Löslichkeit in kaltem Wasser. Eine 10-procentige Lösung scheidet z. B. bei 0° noch ziemlich viel Krystalle ab, die 5-procentige bleibt aber bei dieser Temperatur klar. Durch starkes Alkali oder Kaliumcarbonat lässt es sich dagegen auch aus dieser Lösung noch abscheiden. In Alkohol, Chloroform und Benzol ist es ebenfalls sehr leicht, in Aether schon etwas schwerer und in Petroläther recht schwer löslich.

Die Fehling'sche Lösung verändert es auch beim Kochen nicht.

### Verseifung des Phenylglycerinacetals.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Acetal ausserordentlich leicht gespalten. Erwärmt man es z. B. mit der vierfachen Menge $^1/_4$-procentiger Salzsäure auf 50°, so löst es sich bald und nach $2^1/_2$ Stunden ist die Spaltung schon so weit fortgeschritten, dass auch bei starkem Abkühlen kein Acetal mehr ausfällt. Die Lösung enthält dann eine Substanz, welche die Fehling'sche Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur stark reducirt und welche wir für den Phenylglycerinaldehyd halten; denn sie giebt ein normales Phenylhydrazon und eine krystallisirte Verbindung mit Natriumbisulfit.

### Phenylglycerinaldehydphenylhydrazon, $C_6H_5 . CH(OH) . CH(OH) . CH : N_2H . C_6H_5$.

Die Verbindung scheidet sich sehr rasch krystallinisch aus, wenn man die zuvor erwähnte Lösung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, wobei allerdings erheblicher Verlust eintritt, erhält man ein weisses glänzendes Product, welches unter dem Mikroskop aus langen, zugespitzten Prismen oder auch Nadeln besteht, sich gegen 166° schwach bräunt, gegen 170.5° (corr.) schmilzt und bei wenig höherer Temperatur völlig zersetzt wird. Für die Analyse war dasselbe im Vacuum getrocknet.

0.1590 g Sbst.: 0.4098 g $CO_2$, 0.0930 g $H_2O$.

0.1376 g Sbst.: 13.0 ccm N (20.5°, 762 mm).

$C_{15}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 70.31, H 6.25, N 10.94.
Gef. » 70.29, » 6.50, » 10.80.

Das Hydrazon ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, Aether und Benzol schwerer und in Petroläther sehr schwer löslich.

Natriumbisulfitverbindung. Versetzt man die oben erwähnte Lösung des durch Salzsäure verseiften Phenylglycerinacetals mit einer sehr concentrirten Lösung von Natriumbisulfit in erheblichem Ueberschuss, so scheiden sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade bald farblose, häufig drusenförmig verwachsene Nädelchen in so reichlicher Menge ab, dass ein dicker Brei entsteht. Dieselben werden nach dem Erkalten filtrirt und in der 7—8-fachen Menge heissem Wasser gelöst. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung beim längeren Stehen wieder in farblosen Nädelchen ab, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

0.1888 g Sbst.: 0.0504 g $Na_2SO_4$.

0.1581 g Sbst.: 0.1410 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}O_3 . NaHSO_3$. Ber. Na 8.52, S 11.85.
Ge » 8.63, » 12.25.

Das Salz ist in warmem Wasser recht leicht, in der concentrirten Lösung von Natriumbisulfit aber recht schwer löslich. Nach dem Uebersättigen mit Alkali reducirt es die Fehling'sche Lösung recht stark.

Wird bei der Verseifung des Phenylglycerinacetals unter den oben erwähnten Bedingungen das Erhitzen länger als drei Stunden fortgesetzt, so beginnt die Abscheidung eines fast farblosen Oeles, dessen Menge bei weiterem Erhitzen sich noch erheblich vermehrt. Nach achttägigem Stehen bei Zimmertemperatur erstarrte dasselbe. Viel rascher erfolgt diese Krystallisation beim Einimpfen eines Krystalls. Ebenso scheidet die wässrige Mutterlauge beim Eintragen einer festen Probe noch eine weitere Menge desselben Productes gleich krystallisirt ab. Dieselbe Substanz erhält man beim Verseifen des Acetals mit der vierfachen Menge 1-procentiger Schwefelsäure und auf diese Weise dargestellt ist sie sogar etwas reiner, da das mit Salzsäure bereitete Präparat Spuren von Chlor enthält. Wenn die Krystallisation eingeleitet ist, so schreitet sie bei 50° rascher vorwärts als in der Kälte. Dem entsprechend verfährt man für ihre Gewinnung am besten folgendermaassen:

Das Acetal wird mit der vierfachen Menge 1-procentiger Schwefelsäure 2 Stunden auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten trägt man in das abgeschiedene Oel ein Kryställchen ein, lässt 12 Stunden stehen, wobei das Oel teigartig wird, und erwärmt jetzt wieder mit der Mutterlauge 3 Stunden auf 50°. Trotz der reichlichen Krystallisation muss man die Flüssigkeit noch mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen lassen und erhält dann das krystallisirte Product in einer Ausbeute von ungefähr 70 pCt. des angewandten Acetals. Von dem zuerst abgeschiedenen Oel unterscheidet sich der krystallisirte Körper durch die geringe Löslichkeit in Aether; auch in kaltem Wasser ist er recht schwer löslich, dagegen wird er von Methyl- und Aethyl-Alkohol leicht aufgenommen und durch Wasser wieder in feinen glänzenden Blättchen gefällt. — Leider ist es uns nicht gelungen, die Verbindung trotz ihres schönen Aussehens rein zu gewinnen. Der Schmelzpunkt war nicht constant, sondern schwankte nach vorhergehendem Sintern zwichen 114—125° und die Analysen verschiedener Präparate ergaben Werthe für Kohlenstoff, welche von den für Phenylglycerinaldehyd berechneten abweichen.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65.0, H 6.0.
Gef. » 63.4, 63.4, 63.8, 63.9, » 6.4, 6.4, 6.4, 6.3.

Trotzdem glauben wir, dass die Substanz der Hauptmenge nach Phenylglycerinaldehyd oder vielmehr sein Polymeres ist; denn sie giebt in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin das oben erwähnte Phenylhydrazon und lässt sich durch 4-stündiges

Erwärmen mit 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure auf 60° in das Dimethylacetal zurückverwandeln.

Durch längeres Kochen mit Wasser wird sie zerstört. In verdünntem Alkohol gelöst, gibt sie mit fuchsinschwefliger Säure eine

Baryumsalz: glänzende Blättchen.

$C_7H_8O_4Ba$. Ber. Ba 46.76. Gef. Ba 46.56.

Silbersalz: weiss, amorph.

$C_7H_8O_4Ag_2$. Ber. C 22.58, H 2.15, Ag 58.06.
Gef. » 22.78, » 2.03, » 58.01.

Die α-Aethylidenglutarsäure entsteht auch aus dem Ester der δ-Caprolacton-γ-carbonsäure durch Einwirkung von Natriumäthylat.

Der δ-Caprolacton-γ-carbonsäurediäthylester wurde aus der krystallisirten Lactonsäure durch Veresterung mit Alkohol und Schwefelsäure gewonnen als farbloses Oel vom Sdp. 165—166° bei 13—14 mm Druck.

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.07, H 7.55.
Gef. » 57.88, » 7.71.

Nach den Angaben von Roser[1]) und Fittig[2]) mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat erwärmt, verwandelte sich der Lactonsäureester in das Natriumsalz der α-Aethylidenglutarestersäure, durch deren Verseifung α-Aethylidenglutarsäure in guter Ausbeute gewonnen wurde. Diese Reaction beweist, dass die α-Aethylidenglutarsäure im Vergleich zur δ-Caprolacton-γ-carbonsäure eine analoge Constitution besitzen muss, wie die substituirten Itaconsäuren im Vergleich zu den substituirten Paraconsäuren — d. h., dass die von uns angenommene Constitutionsformel die richtige ist.

Wir haben vielfache Versuche angestellt, die α-Aethylidenglutarsäure auf anderem Wege synthetisch zu bereiten, durch Einwirkung von Acetaldehyd auf glutarsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid nach der Perkin'schen Reaction, sowie durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Glutarsäureester nach Art der Claisen'schen Synthesen. Trotz mannigfacher Abänderungen sind aber diese Versuche ohne Erfolg geblieben.

Bei der Destillation und vortheilhafter bei der Behandlung mit Acetylchlorid liefert die α-Aethylidenglutarsäure ein Anhydrid, das aus Aether-Petroläther in Nadeln vom Schmp. 87° krystallisirt.

$C_7H_8O_3$. Ber. C 60.00, H 5.71.
Gef. » 60.14, 60.00, » 5.33, 5.01.

Durch Natriumamalgam wird die α-Aethylidenglutarsäure reducirt zu der von Auwers und Titherley[3]) neuerdings beschriebenen α-Aethylglutarsäure vom Schmp. 60—61°.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. » 52.45, » 7.37.

---

[1]) Ann. d. Chem. **220**, 254. [2]) Ann. d. Chem. **256**, 50.
[3]) Ann. d. Chem. **292**, 213.

Ferner addirt die $\alpha$-Aethylidenglutarsäure rasch und leicht Bromwasserstoff, wenn man sie in Eisessig-Bromwasserstoff auflöst. Das Bromwasserstoffadditionsproduct krystallisirt aus Petroläther in massiven, halbkugeligen Aggregaten vom Schmp. 88—89°.

$C_7H_{11}O_4Br$. Ber. Br 33.47. Gef. Br 33.37.

Kocht man das Bromwasserstoffadditionsproduct einige Stunden mit Wasser, so spaltet es leicht Bromwasserstoff und Kohlendioxyd ab und liefert die früher beschriebene $\gamma\delta$-Hexensäure, die durch ihren Schmelzpunkt und durch ihr äusserst charakteristisches Cadmiumsalz sicher identificirt werden konnte.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlendioxyd beim Kochen mit Wasser ist nach Fittig[1]) ein charakteristisches Merkmal der Bromwasserstoffadditionsproducte der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren, bei denen das Bromatom die $\beta$-Stellung zur Carboxylgruppe einnimmt. Demnach muss im Bromwasserstoffadditionsproduct der $\alpha$-Aethylidenglutarsäure das Bromatom die $\beta$-Stellung zur zweiten Carboxylgruppe einnnehmen, und wir kommen zu dem Schema:

$$CH_3 . CH : C(COOH) . CH_2 . CH_2 . COOH \longrightarrow CH_3 . CHBr . CH(COOH) . CH_2 . CH_2 . COOH$$

$\alpha$-Aethylidenglutarsäure — $\delta$-Brom-$\alpha$-äthylglutarsäure

$$\longrightarrow CO_2 + HBr + CH_3 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . COOH.$$

$\gamma\delta$-Hexensäure

Das Dibromid der $\alpha$-Aethylidenglutarsäure, die $\gamma\delta$-Dibrom-$\alpha$-äthylglutarsäure, entsteht durch Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff. Sie krystallisirt aus Chloroform in glänzenden Nadeln vom Schmp. 157—160°.

$C_7H_{10}O_4Br_2$. Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.26.

Beim Kochen mit Wasser verliert sie Kohlendioxyd und Bromwasserstoff und liefert eine $\gamma$-Brom-$\gamma\delta$-Hexensäure.

Die $\alpha$-Aethylidenglutarsäure erleidet beim Kochen mit Natronlauge eine Umlagerung in eine isomere Säure, die aus Benzol oder Chloroform in kleinen Nadeln vom Schmp. 97—98° anschiesst.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.33.
Gef. » 53.28, » 6.31.

Da diese neue Säure dasselbe Bromwasserstoffadditionsproduct giebt, wie die $\alpha$-Aethylidenglutarsäure, dagegen mit Brom nicht dasselbe Dibromid liefert, so glauben wir sie als $\alpha$-Vinylglutarsäure

[1]) Diese Berichte **27**, 2662.

auffassen zu müssen, entstanden durch Rückverschiebung der doppelten Bindung in der $\alpha$-Aethylidenglutarsäure:

$$\underset{\alpha\text{-Aethylidenglutarsäure}}{CH_3.CH{:}\overset{COOH}{\overset{|}{C}}.CH_2.CH_2.COOH} \longrightarrow \underset{\alpha\text{-Vinylglutarsäure}}{CH_2{:}CH.\overset{COOH}{\overset{|}{C}}H.CH_2.CH_2.COOH.}$$

Diese Formel bedarf indess noch der näheren Bestätigung.

Basel, August 1898. Universitätslaboratorium.

---

## 338. Fr. Fichter und Alexander Bauer: Ueber die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure.

(Eingegangen am 2. August.)

Anschliessend an frühere Mittheilungen[1]) geben wir im Folgenden die Beschreibung der Darstellung einer weiteren $\gamma\delta$-ungesättigten Säure durch Destillation einer $\delta$-Lacton-$\gamma$-carbonsäure, die ihrerseits durch Reduction eines zweibasischen $\delta$-Ketonsäureesters gewonnen wurde.

### Benzoylglutarsäureester

wurde aus Natriumbenzoylessigester und $\beta$-Jodpropionsäureester synthetisch gewonnen als fast farbloses Liquidum vom Sdp. 200—210° bei 12 mm Druck.

$C_{16}H_{20}O_5$. Ber. C 65.75, H 6.85.
Gef. » 65.71, » 6.91.

Er liefert bei der Säurespaltung Benzoësäure und Glutarsäure, bei der Ketonspaltung die von Anger[2]) beschriebene $\gamma$-Benzoylbuttersäure.

Die Reduction des Benzoylglutarsäureesters wurde durch Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung bewirkt. Sie ergab nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.\overset{COO.C_2H_5}{\overset{|}{C}}H.CH_2.CH_2.COO.C_2H_5 + H_2 + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).\overset{COOH}{\overset{|}{C}}H.CH_2.CH_2.COOH + 2C_2H_5.OH$$

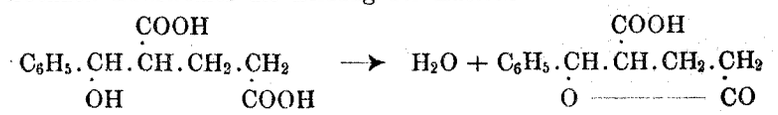
das Natriumsalz einer zweibasischen Oxysäure, die selbst ebenso wenig als die früher beschriebene 5-Hexanolsäure-4-methylsäure in reinem krystallisirtem Zustand erhalten werden konnte. Wohl aber gelang

---

[1]) Diese Berichte 29, 2367; 30, 2047, 2050.

[2]) Ann. chim. phys. [6] 22, 289; diese Berichte 24, Ref. 319.

es auch hier, durch Erwärmen auf 125° unter Durchsaugen eines trocknen Luftstromes die Bildung der Lactonsäure zu erzielen nach



$$C_6H_5.\overset{OH}{CH}.\overset{COOH}{CH}.CH_2.\overset{COOH}{CH_2} \longrightarrow H_2O + C_6H_5.\overset{O}{CH}.\overset{CO}{CH}.CH_2.CH_2$$

δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure.

Die δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure krystallisirt aus Aether-Petroläther in kleinen weissen Drusen vom Schmp. 161°.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. C 65.45, H 5.45.
Gef. » 65.36, » 5.69.

Destillation der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure.

In kleinen Portionen aus kleinen Kölbchen langsam destillirt, spaltet die Säure Kohlendioxyd ab und liefert ein gelbliches, bald erstarrendes Destillat. Dasselbe enthält ein Gemenge von Säuren neben öligen, indifferenten Körpern; aus den letzteren konnte keine einheitliche Verbindung isolirt werden.

Das Säuregemenge liess sich mit Hülfe der Baryumsalze trennen; das zuerst ausgeschiedene Baryumsalz war nach einmaligem Umkrystallisiren rein und lieferte bei der Zersetzung die Phenyl-γδ-pentensäure.

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 75.00, H 6.82.
Gef. » 74.93, » 6.88.

Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem etwas löslich; Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen sie leicht, und zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Petroläther, aus welchem sie in glänzenden Blättchen vom Schmp. 90—91° anschiesst. Durch diesen Schmelzpunkt unterscheidet sie sich scharf von der Phenyl-βγ-pentensäure (Hydrocinnamenylacrylsäure) von Baeyer und Jackson[1]) vom Schmp. 31° und von der Phenyl-αβ-pentensäure von Fittig und Hoffmann[2]) vom Schmp. 104°. Ebenso weisen die Salze der Phenyl-γδ-pentensäure Differenzen auf gegenüber den Salzen der zwei Isomeren.

Calciumsalz: blumenkohlartige Aggregate.
$(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca, 2H_2O$. Ber. Ca 9.39, $H_2O$ 8.45.
Gef. » 9.49, » 8.38.

Baryumsalz: feinkrystallinisches Pulver.
$(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba, H_2O$. Ber. Ba 27.12, $H_2O$ 3.56.
Gef. » 27.27, » 3.66.

Silbersalz: weisser Niederschlag.
$C_{11}H_{11}O_2Ag$. Ber. C 46.64, H 3.88, Ag 38.16.
Gef. » 46.51, » 3.92, » 38.42.

[1]) Diese Berichte 13, 122. [2]) Ann. d. Chem. 283, 308.

Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure entsteht sehr leicht aus der $\delta$-Phenyl-$\delta$-valerolacton-$\gamma$-carbonsäure schon beim Kochen derselben mit Wasser. 4.30 g reine Lactonsäure wurden 24 Stunden lang mit viel Wasser gekocht: es entwickelte sich fortwährend Kohlendioxyd, und es resultirten nach dieser Zeit 1.5 g reiner Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure oder 35 pCt. vom Gewicht der angewandten Lactonsäure.

Die Constitution der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure ergiebt sich aus ihrer Bildung nach dem Schema:

$$C_6H_5.\overset{\overset{COOH}{|}}{CH}.\overset{\overset{|}{CO}}{CH}.CH_2.CH_2 \rightarrow CO_2 + C_6H_5.CH{:}CH.CH_2.CH_2.COOH.$$
$$\qquad\qquad\quad O\text{———}$$

Ausserdem wird sie noch gestützt durch folgende Versuche:

Die Anlagerung von Wasserstoff an Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure gelingt nicht durch Natriumamalgam; sie schliesst sich in dieser Hinsicht der Allylessigsäure an[1]), und die $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren theilen demnach diese Eigenschaft mit den $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren, während die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren durch Natriumamalgam leicht hydrirt werden.

Mit Jodwasserstoff reducirt, liefert die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure die normale Phenylvaleriansäure von Baeyer[2]).

Durch Kochen mit Natronlauge wird die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure nicht verändert; sie verhält sich also wie Allylessigsäure und $\gamma\delta$-Hexensäure[3]).

Mit Brom verbindet sich die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure zur Phenyl-$\gamma\delta$-dibromvaleriansäure; farblose Nadeln aus Petroläther vom Schmp. 162°.

$C_{11}H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 47.62. Gef. Br 47.77.

Die Addition von Bromwasserstoff in Eisessiglösung führt zu einer Phenylbromvaleriansäure, die aus Chloroform-Petroläther in grossen Krystallen vom Schmp. 57—58° anschiesst.

$C_{11}H_{13}O_2Br$. Ber. Br 31.13. Gef. Br 31.28.

Wir vermutheten in ihr die Phenyl-$\gamma$-bromvaleriansäure von Perrin[4]), mit der sie auch im Schmelzpunkt übereinstimmt. Während aber die Phenyl-$\gamma$-bromvaleriansäure beim Kochen mit Wasser oder beim Stehenlassen mit Natriumcarbonat glatt Phenylvalerolacton liefert, giebt unsere Phenylbromvaleriansäure bei derselben Behandlung Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure zurück. Diese Verhältnisse bedürfen noch der Aufklärung.

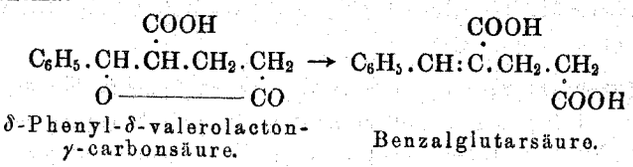
---

[1]) Fittig und Messerschmidt, Ann. d. Chem. 208, 93.
[2]) Diese Berichte 13, 122.
[3]) Vergl. Fittig, Ann. d. Chem. 283, 63; Fichter, diese Ber. 29, 2371.
[4]) Ann. d. Chem. 283, 319.

Ausser der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure findet sich in den sauren Destillationsproducten der $\delta$-Phenyl-$\delta$-valerolacton-$\gamma$-carbonsäure noch in kleiner Menge eine zweibasische ungesättigte Säure, die aus Wasser in prachtvoll glänzenden Nadelbüscheln krystallisirt und den Schmp. 177° aufweist.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. C 65.45, H 5.45.
Gef. » 65.29, » 5.48.

Sie ist identisch mit der von Fittig und Rödel[1]) beschriebenen Benzalglutarsäure und bei unserer Destillation entstanden nach dem Schema:



$\delta$-Phenyl-$\delta$-valerolacton-$\gamma$-carbonsäure. Benzalglutarsäure.

Basel, August 1898. Universitätslaboratorium.

---

## 339. Eduard Buchner und Andreas Jacobi: Ueber Derivate des Cycloheptans.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Im Folgenden sind einige Abkömmlinge der Oxysuberancarbonsäure und damit des siebengliedrigen Kohlenstoffringes näher beschrieben und analytisch festgelegt, darunter das charakteristische Amid der Cycloheptancarbonsäure, $C_7H_{13}.CO.NH_2$. Wegen der durchgehends schlechten Ausbeuten und des hohen Preises der Korksäure schreiten die Arbeiten nur langsam vorwärts. Wir haben bisher schon über 4 kg Korksäure verbraucht.

Veranlassung für die ganze Untersuchungsreihe war bekanntlich seiner Zeit[2]) der Wunsch, die Constitution der $\alpha$-Isophenylessigsäure aufzuklären, welche aus Pseudophenylessigester, dem Einwirkungsproduct von Diazoessigester auf Benzol, entsteht; ihr Hexahydroderivat giebt ein gesättigtes Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, das gleich zusammengesetzt und vielleicht identisch mit Cycloheptancarbonsäureamid sein konnte. Wie demnächst ausführlicher berichtet werden soll, ist diese Vermuthung richtig und die $\alpha$-Isophenylessigsäure eine Cyclo-

[1]) Ann. d. Chem. 282, 334.
[2]) Diese Berichte 30, 1949.

heptatriëncarbonsäure, was von dem Einen von uns hypothetisch schon 1896 auf Grund von Oxydationsversuchen ausgesprochen wurde[1]).

In der letzten Mittheilung[2]) haben wir ferner auf die grosse Aehnlichkeit zwischen unseren Cycloheptanderivaten und den sogenannten Aethylcyclopentanabkömmlingen hingewiesen, die Einhorn und Willstätter aus *p*-Methylendihydrobenzoësäure, einem Abbauproduct von Tropinbasen, erhalten haben. In folgender Tabelle sind die jeweils isomeren Verbindungen neben einander gestellt:

| | Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. **280**, 96 ff. | Buchner und Jacobi |
|---|---|---|
| $C_7H_{11}.CO_2H$ | Aethylcylopentencarbonsäure, Schmp. unscharf 47—50° | Suberencarbonsäure, Schmp. 51—53° |
| $C_7H_{11}.CO_2NH_2$ | Aethylcyclopentencarbonsäureamid, Schmp. 134—135° | Suberencarbonsäureamid, Schmp. 125—126° |
| $C_7H_{13}.CO_2NH_2$ | Aethylcyclopentancarbonsäureamid, Schmp. 194—195° | Suberancarbonsäureamid, Schmp. 194—195° |
| $C_7H_{12}Br.CO_2H$ | Bromäthylcyclopentancarbonsäure, Schmp. 94° | Bromsuberancarbonsäure, Schmp. ca. 89—91° |
| $C_7H_{12}(OH).CO_2H$ | Oxyäthylcyclopentancarbonsäure, Schmp. etwas über 70° [3]) | Oxysuberancarbonsäure, Schmp. 79—80° |

Zu dieser grossen Uebereinstimmung tritt noch, dass Derivate beider Reihen in *p*-Toluylsäure überzuführen sind. An der Identität der genannten Verbindungen ist daher nicht mehr zu zweifeln. Ein etwas beträchtlicherer Unterschied in der Lage des Schmelzpunkts existirt nur bei den Amiden der Aethylcyclopentencarbonsäure[4]) und der Suberencarbonsäure. Aber hierauf ist wohl um so weniger Werth zu legen, als Hr. R. Willstätter es offenbar für sehr möglich hält, dass seine Schmelzpunktsangabe um 8° zu hoch ausgefallen ist; wenigstens äusserst er im letzten Heft dieser Berichte[5]) bezüglich der beiden Säuren: »Ich bin davon überzeugt, dass sich bei der angekündigten weiteren Untersuchung die volle Identität ergeben wird.«

Zu unserer Freude hat Hr. Willstätter mittlerweile auch auf Grund von Oxydationsversuchen seine Ansichten über Tropin und dessen Abbauproducte völlig geändert und nunmehr überall Kohlenstoffsiebenringe zu Grunde gelegt. Hierdurch wird die frühere, kaum

[1]) Vergl. die Constitutionsformel, Verhandlungen der Ges. d. Naturforscher u. Aerzte 1896, II, 85.

[2]) Diese Berichte **31**, 399.

[3]) Willstätter, Dissertation, München 1894, 90.

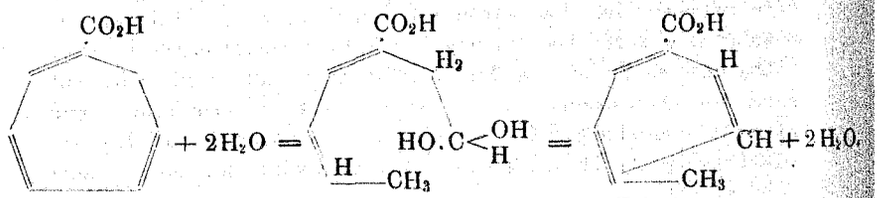
[4]) Ein Druckfehler ist bei der Schmelzpunktsangabe von Willstätter ausgeschlossen, denn dieselbe findet sich dreimal in den Annalen und dreimal in seiner Dissertation.

[5]) Diese Berichte **31**, 1547.

durch Analogien zu stützende Annahme von Einhorn und Willstätter[1]), dass bei der Reduction der sogenannten *p*-Methylendihydrobenzoësäure durch Natriumamalgan in der Kälte ein Kohlenstoffringsystem aufgespalten werde unter Bildung von Cyclopentanderivaten überflüssig. Die Existenz von Kohlenstoffsiebenringen steht auch nicht im Widerspruch mit von Baeyer's Spannungstheorie, denn die Ablenkung der Affinitätsaxen in diesem System beträgt nur $-9^0 33'$, numerisch also nicht mehr, als im Tetramethylen ($+9^0 44'$); das negative Vorzeichen des Spannungswinkels dürfte aber wohl kaum von grösserer Bedeutung für die Stabilität des Ringes sein, denn auch im Hexahydrobenzol ist der Ablenkungswinkel negativ ($-5^0 16'$). Uebrigens hätten Einhorn und Willstätter schon bei ihrer ausführlichen Publication eine Identität zwischen der sogenannten Aethylcyclopentencarbonsäure (Schmp. unscharf 47—50°) und der gleich zusammengesetzten Suberencarbonsäure von Spiegel[2]) (Schmp. 53—54°) vermuthen können, umsomehr da die zugehörigen gesättigten Oxysäuren auch ähnlichen Schmelzpunkt zeigten[3]).

Unzweifelhaft ist es also die einfachste Annahme, und auch Hr. Willstätter bekennt sich jetzt dazu, dass die fragliche *p*-Methylendihydrobenzoësäure überhaupt kein Brückenkohlenstoffatom, sondern einen siebengliedrigen Kohlenstoffring mit drei Doppelbindungen enthält, welcher durch Natriumamalgam einfach reducirt und schliesslich in Cycloheptancarbonsäure übergeführt, durch Bromwasserstoff aber zu *p*-Toluylsäure umgelagert wird.

Dieser letztere leichte Uebergang in parasubstituirte Benzolderivate scheint für die Carbonsäuren des siebengliedrigen Kohlenstoffringes charakteristisch zu sein. Der Eine von uns hat einen solchen zuerst bei der Oxydation von α-Isophenylessigsäure zu Terephtalsäure angenommen und denselben auf der Naturforscherversammlung zu Frankfurt, 1896, wie folgt, formulirt[4]):




Hypothetische Formel der α-Isophenylessigsäure.

*p*-Toluylsäure.

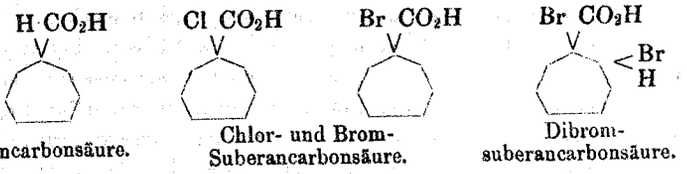
[1]) Ann. d. Chem. **280**, 114, 126. [2]) Ann. d. Chem. **211**, 119.

[3]) Willstätter, Dissertation, München **1894**, S. 99: etwas über 70°; Spiegel, Journ. chem. Soc. **39**, (1881), 541: 79—80° (in den Ann. d. Chem. **211**, 119 ist irrthümlich 89—90° angegeben).

[4]) Verhandl. der Ges. d. Naturforscher und Aerzte **1897**, II. 85.

In ähnlicher Weise liefert die Oxysuberancarbonsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure *p*-Toluylsäure[1]) und die α-Isophenylessigsäure nach Versuchen, welche der Eine von uns unter Beihülfe von Hrn. Dr. W. Braren angestellt hat, mit Bromwasserstoff auf 100° erhitzt, dasselbe *p*-Toluylsäuredihydrobromid (Dibromtetrahydro-*p*-toluylsäure, Schmp. 153°), welches Einhorn, Tahara und Willstätter durch Bromwasserstoffanlagerung an sogenannte *p*-Methylendihydrobenzoësäure schon in der Kälte erhalten haben.

Es seien hier noch die Constitutionsformeln der unten beschriebenen Verbindungen neben einander gestellt:




Suberancarbonsäure. Chlor- und Brom-Suberancarbonsäure. Dibrom-suberancarbonsäure.

Chlorsuberancarbonsäure (1-Chlorcycloheptanmethylsäure).

Durch Erhitzen der Oxysuberancarbonsäure mit Salzsäure im Einschmelzrohr gelingt es, das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen[2]). Bessere Ausbeute, bis zu 30 pCt. des Ausgangsmaterials, erhält man aber mittels Phosphorpentachlorid. Je 1 g Oxysuberancarbonsäure wird mit 3 g Phosphorpentachlorid erst schwach, schliesslich ½ Stunde im kochenden Wasserbade erwärmt; das Chlorid der gechlorten Säure scheidet sich theilweise fest aus; nun wird in Eiswasser eingetragen und mehrmals kurz aufgekocht. Das erhaltene Oel erstarrt allmählich und bildet, aus 15-procentigem Sprit umkrystallisirt, farblose Blättchen, deren Schmelzpunkt unscharf bei 42—44° liegt.

Chlorbestimmung. $C_8H_{13}O_2Cl$. Ber. Cl 20.11. Gef. Cl 20.10.

Suberencarbonsäureamid ($\Delta^1$-Cycloheptenmethylsäureamid).

Die aus Chlorsuberancarbonsäure durch Kochen mit wässriger Natronlauge erhaltene Suberencarbonsäure wird von Phosphorpentachlorid schon in der Kälte lebhaft angegriffen. Das Product liefert beim Eintragen in wässriges concentrirtes Ammoniak eine krystallinische Ausscheidung, die in Aether ziemlich löslich ist und für die Analyse zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Substanz schmilzt unter kochendem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen erst ölig aus, erstarrt aber dann zu krystallinischen Blättchen. Schmp. 125—126°. Giebt beim Verseifen mit Natronlauge

[1]) Diese Berichte 31, 400.
[2]) Diese Berichte 31, 401.

und Ansäuern wieder Suberencarbonsäure zurück. Die Aufschlämmung in Sodalösung wird von Permanganat momentan oxydirt.

$C_8H_{13}NO$. Ber. C 69.07, H 9.35, N 10.07.
Gef. » 68.95, » 9.45, » 10.26.

Suberencarbonsäurebibromid
(1.2-Dibromcycloheptanmethylsäure).

1 g Suberencarbonsäure wird in 1 g Eisessig und 2 g Ameisensäure gelöst und tropfenweise 1.2 g Brom eingetragen. Es tritt immer geringe Erwärmung und nach kurzer Zeit Entfärbung ein. Bromwasserstoffentwickelung ist nur spurenweise zu bemerken. Schliesslich scheidet sich das Reactionsproduct in farblosen, krystallinischen Massen aus, welche zweimal aus kochender Ameisensäure umkrystallisirt wurden. Schmilzt bei 135° unter geringer Braunfärbung. Löst sich in Soda unter Aufbrausen. Die Lösung entfärbt geringe Mengen von Permanganat fast augenblicklich, einen Tropfen aber erst nach einer Stunde. Die gesättigte Substanz dürfte demnach unter dem Einfluss der Soda allmählich Bromwasserstoff abspalten.

$C_8H_{12}Br_2O_2$. Ber. Br 53.33. Gef. Br 53.06, 53.18[1]).

Suberancarbonsäure (Cycloheptanmethylsäure).

Die Suberencarbonsäure wird in kochender Amylalkoholllösung durch Natrium reducirt und das Product, in Soda gelöst, mit kleinen Mengen von Permanganat behandelt, bis die Farbe $^1/_2$ Stunde stehen bleibt. Man erhält so ein fettsäureähnlich, aber auch stechend riechendes Oel, welches zur Charakterisirung mittels Phosphorpentachlorid und concentrirtestem Ammoniak in das Amid übergeführt wurde.

Suberancarbonsäureamid. Scheidet sich aus viel kochendem Wasser, in dem es schwer löslich ist, in farblosen flachen Nadeln aus. Schmilzt bei 194—195°. In Sodalösung suspendirt, entfärbt es auch eine Spur Permanganat nicht.

$C_8H_{15}NO$. Ber. C 68.09, H 10.64, N 9.93.
Gef. » 68.00, » 10.92, » 10.25.

Bromsuberancarbonsäure (1-Bromcycloheptanmethylsäure).

Wird die Suberancarbonsäure nach der Volhard'schen Methode[2]) mit Brom und Phosphor behandelt und das Reactionsproduct in siedendes Wasser eingetragen, so erhält man ein allmählich erstarren-

[1]) Diese Analysen hat Hr. Dr. W. Braren gütigst ausgeführt.
[2]) Ann. d. Chem. **242**, 141; vgl. auch Einhorn und Willstätter, ebendaselbst **280**, 149.

des Oel. Aus kochender Ameisensäure fallen farblose Nädelchen aus, die, einmal umkrystallisirt, unscharf bei 89—91° schmolzen und, in Soda gelöst, geringe Mengen von Permanganat, nicht aber einen Tropfen entfärbten. Eine weitere Reinigung musste wegen Substanzmangel unterbleiben.

$C_8H_{13}BrO_2$. Ber. Br 36.19. Gef. Br 36.17.

## 340. W. Muthmann und W. Nagel: Zur Kenntniss der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdäns.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. August.)

Bei seinen Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns erhielt Blomstrand durch Erhitzen von Trichlorid resp. Tribromid im Kohlensäurestrom[1]) neben den Tetrahalogenverbindungen Körper, welche auf ein Molybdän zwei Halogenatome enthalten; es sind dies äusserst beständige Substanzen, die selbst von rauchender Salpetersäure sowie von Königswasser kaum angegriffen werden; die Chlorverbindung bildet ein gelbes, die Bromverbindung ein orangerothes, amorphes Pulver. Aus dem chemischen Verhalten dieser Substanzen schloss Blomstrand, dass denselben die dreifache Formel, also $Mo_3Cl_6$ resp. $Mo_3Br_6$, zukomme und dass sie ein Radical von der Formel $Mo_3Cl_4$ resp. $Mo_3Br_4$ enthalten. Sie lösen sich nämlich in verdünnten Alkalien auf; aus diesen Lösungen erhält man beim Ansäuern Hydroxyde von der Zusammensetzung $Mo_3Cl_4(OH)_2$ und $Mo_3Br_4(OH)_2$, die in Salpetersäure löslich sind und in dieser Lösung mit Silbernitrat keine Chlorreaction geben. Einige Salze: $Mo_3Cl_4Br_2$, $Mo_3Cl_4CrO_4$ und andere wurden ebenfalls dargestellt[2]). Blomstrand benannte bekanntlich seine Körper Chloromolybdänchlorid, Chloromolybdänbromid u. s. w.

Später haben Liechti und Kempe[3]) eine Untersuchung über die Chlorverbindungen des Molybdäns ausgeführt und bei dieser Gelegenheit den gelben Körper ebenfalls erhalten; sie geben ihm aber die Formel $MoCl_2$ und nennen ihn Molybdändichlorid; dieser letzteren Angabe ist es wohl zuzuschreiben, dass in den meisten Lehrbüchern

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 71, 449; 77, 88 und 82, 433.
[2]) Atterberg, diese Berichte 6, 1464.
[3]) Ann. d. Chem. 169, 344.

der Körper als Dichlorid bezeichnet, Blomstrand's Anschauung aber nur anhangsweise als »wahrscheinlich« angeführt wird[1]).

Um die Frage endgültig zu entscheiden, haben wir die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche ausgeführt.

Bezüglich der Darstellung der beiden Körper haben wir wenig Neues zu bringen. Alle unsere Versuche, bequeme Methoden zur Gewinnung der äusserst schwierig zu erhaltenden Körper zu finden, waren erfolglos. Wir verfuhren nach Blomstrand's Vorschrift: Ueber reines metallisches Molybdän wurde sauerstofffreies Chlor resp. mit Brom gesättigtes luftfreies Kohlendioxyd geleitet, bis alles Metall in Pentachlorid resp. Tetrabromid verwandelt war. Die Operation wurde in einem weiten, schwer schmelzbaren Rohr im Verbrennungsofen vorgenommen. Dann wurde, ohne das Rohr zu öffnen, unter sehr vorsichtigem Erhitzen zu Trichlorid, resp. Tribromid reducirt, was am besten in der Weise gelingt, dass man bei ganz klein gedrehter Flamme den Rohrinhalt im Wasserstoffstrom mehrere Male hin und her sublimirt.

Sodann wird wiederum der Wasserstoff durch Kohlendioxyd verdrängt und stärker erhitzt. Nach und nach zerfällt dann das Trichlorid in Tetrachlorid, das sehr flüchtig ist, und in das völlig feuerbeständige Chlorür. Die Darstellungsweise ist deshalb umständlich, weil Luft und Feuchtigkeit auf's Sorgfältigste ferngehalten werden müssen; sonst bilden sich Oxy-Chloride und -Bromide, welche die Substanzen verunreinigen. Auch muss das verwendete Molybdän oxydfrei sein. Trotz aller Vorsichtsmaassregeln sind die Ausbeuten nur sehr geringe; aus 20 g Molybdänmetall erhielten wir nie mehr als 2 bis höchstens 4 g reines Chlorür resp. Bromür.

### Molekulargewichtsbestimmung des Chloromolybdänchlorids.

Wir benutzten die Löslichkeit des Körpers in absolutem Alkohol, um nach der Siedemethode das Molekulargewicht zunächst festzustellen. Das Lösungsmittel war zweimal über Aethylbaryt destillirt worden, und die Bestimmungen wurden möglichst schnell ausgeführt. Die Lösung leitete die Elektricität nicht merklich, sodass Dissociation ausgeschlossen war; es wurde daher als Constante die Zahl 11.5 benutzt. Die Bestimmungen ergaben:

1. Alkohol 21.8 g. Substanz 0.1995 g. Siedeerhöhung 0.020°.
   M = 526.
2. Alkohol 21.8 g. Substanz 0.4030 g. Siedeerhöhung 0.062°.
   M = 513.

[1]) Graham, Otto, 5. Aufl. II, 2, 1114; Richter's Lehrb. der anorg. Chemie.

Für $Mo_3Cl_6$ berechnet sich 501, für $MoCl_2$ 167. Die Versuche sprechen also für die Formel Blomstrand's.

Das zu dem Versuch benutzte Material war aus reinstem Trichlorid durch Erhitzen im Kohlensäurestrom erhalten worden und wurde direct verwendet, ohne vorher mit Salpetersäure gewaschen zu sein. Geschieht dies nämlich (nach dem Vorschlag von Liechti und Kempe), so wird ein Theil in Hydroxyd $Mo_3Cl_4(OH)_2$ verwandelt, und es ist das Product dann nicht mehr klar in Alkohol löslich. Vor der Bestimmung haben wir uns natürlich durch eine Analyse von der Reinheit überzeugt:

$Mo_3Cl_6$. Ber. Mo 57.49, Cl 42.51.
Gef. » 57.91, » 42.37.

### Verhalten bei der Elektrolyse.

Wenn in den in Frage stehenden Körpern das Molybdän einfach zweiwerthig wäre, also Substanzen von dem Typus des Chromchlorürs vorlägen, so müsste bei der Elektrolyse das Molybdän an der Kathode, das Chlor an der Anode sich abscheiden. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Es wurde zum Versuch eine Lösung des gelben Chlorürs in 96-procentigem Alkohol benutzt, welche die Elektricität, wenn auch nur wenig, leitet. Dabei schied sich an der Kathode reines Chloromolybdänhydroxyd, $Mo_3Cl_4(OH)_2$, ab, und zwar unter Wasserstoffentwickelung, während anodisch die Bildung von Aldehyd und Chloräthyl constatirt werden konnte. Die Ansicht Blomstrand's bezüglich eines Radicals $Mo_3Cl_4$ erhält dadurch volle Bestätigung; es verhält sich dasselbe in Lösung genau wie ein Metall.

Die Hydroxyde $Mo_3Cl_4(OH)_2$ und $Mo_3Br_4(OH)_2$ haben indessen auch saure Eigenschaften, da sie sich in Alkalilauge leicht auflösen. Wir haben zunächst versucht, Salze durch Verdunsten von Lösungen des Oxybromürs in wässriger und alkoholischer Kalilauge darzustellen — indessen ohne Erfolg, denn bei längerem Stehen über Schwefelsäure schieden sich schwarze Zersetzungsproducte ab, von denen weiter unten die Rede sein soll. Einen Beweis für die Säurenatur der genannten Körper lieferte ebenfalls die Elektrolyse: Eine 5-procentige Lösung des Oxybromürs in verdünnter Natronlauge gab an der Anode eine Ausscheidung von Bromomolybdänhydroxyd, nach einiger Zeit Oxydation unter Blaufärbung in Folge der Bildung von $Mo_3O_8$; kathodisch Wasserstoffentwickelung. Es schied sich also in diesem Falle derselbe Körper an der Anode ab, den wir aus der alkoholischen, alkalifreien Lösung an der Kathode erhalten hatten. Daraus darf man aber natürlich nicht schliessen, dass die Ionen in beiden Fällen dieselben sind; im ersteren Falle haben wir positiv geladene $Mo_3Cl_4$-Ionen, die nach dem negativen Pole wandern und dort unter Wasserstoffentwickelung $Mo_3Cl_4(OH)_2$ bilden, im letzteren

dagegen mit negativer Elektricität geladene $Mo_3Cl_4O_2$-Ionen, die an der Anode unter Sauerstoffentwickelung in dasselbe Endproduct übergehen.

### Die Nichtexistenz des Molybdänmonoxydes.

Erwärmt man die alkalische Lösung des Chloromolybdänchlorides oder des Bromomolybdänbromides, so entsteht bald ein tiefschwarz gefärbter Niederschlag; ist in der Lösung sehr viel freies Alkali vorhanden, so erhält man den Körper manchmal auch bei gewöhnlicher Temperatur. Blomstrand beobachtete dies zuerst und hielt den Körper für ein Hydrat des Molybdänmonoxydes MoO; später spricht er die Vermuthung aus, es sei, analog den Halogenverbindungen, auch diese Substanz wohl trimolekular und es komme ihr die Formel $Mo_3(OH)_6$ zu. Als wir versuchten, den Körper darzustellen, beobachteten wir, dass die Zersetzung der Halogenverbindungen durch Alkalien stets mit einer Gasentwickelung verbunden war; und eine Untersuchung zeigte, dass reiner Wasserstoff entstand. Die Bläschen dieses Gases sieht man auch bei der Abscheidung der kleinsten Mengen des schwarzen Körpers in der Kälte entstehen, und es folgt daraus, dass die Zersetzung mit einer Sauerstoffaufnahme verbunden sein muss.

Um zu constatiren, welches Oxyd des Molybdäns entsteht, kann man zwei Wege einschlagen: 1. Messung der sich entwickelnden Wasserstoffmenge und 2. Analyse des Reactionsproductes. Wir haben beides ausgeführt und fanden übereinstimmend, dass Sesquioxydhydrat, also $Mo(OH)_3$, sich bildet.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs gingen wir aus vom Bromomolybdänhydroxyd, weil dasselbe am leichtesten rein zu erhalten ist; man versetzt die Lösung des Bromomolybdänbromides in Kalilauge mit Salmiaklösung und lässt stehen, worauf sich das Hydroxyd mit 8 Mol. Krystallwasser ausscheidet. Die Substanz wurde in ein mit Tropftrichter versehenes kleines Rundkölbchen gebracht, welches einerseits mit einem Kohlensäureentwickeler, andererseits mit einem Azotometer verbunden war. Nachdem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, liessen wir starke Kalilauge einfliessen, erwärmten schnell mit der freien Flamme und fingen den gebildeten Wasserstoff über Kalilauge im Azotometer auf. Nach einer Viertelstunde war die Gasentwickelung beendet. Wir erhielten folgende Resultate:

| | Angewendet g $Mo_3Br_4(OH)_2, 8\,H_2O$ | Erhalten Wasserstoff ccm (red.) | mg | Berechnet mg H $Mo(OH)_3$ | $Mo(OH)_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 0.5235 | 25.8 | 2.309 | 2.000 | 4.000. |
| II. | 0.2190 | 9.4 | 0.841 | 0.835 | 1.670. |

Es folgt daraus, dass Sesquioxydhydrat entsteht. Die Reindarstellung des Oxydes zum Zweck der Analyse ist kaum durchführbar,

weil bei der Berührung mit Luft weitere Sauerstoffaufnahme erfolgt, unter langsamer Entfärbung und schliesslicher Bildung von Molybdänsäure. Wir haben daher den Körper, dessen Molybdängehalt uns ja bekannt war, unter Luftausschluss in concentrirter Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Manganosulfat und Schwefelsäure mit Zehntel-Permanganatlösung titrirt.

| Angewendet | Gebraucht | g Sauerstoff | |
|---|---|---|---|
| g $Mo_3Br_4(OH)_2, 8H_2O$ | ccm $KMnO_4$-Lösung | gef. | ber. $Mo(OH)_3$ |
| I. 0.2190 | 23.8 | 0.01904 | 0.02006. |
| II. 0.3100 | 35.0 | 0.0280 | 0.0284. |

Diese beiden sehr gut stimmenden Analysen lieferten dasselbe Resultat wie oben angegeben. Die Zersetzung des Bromomolybdänhydroxydes mit Kalilauge erfolgt also nach der Gleichung:

$$Mo_3Br_4(OH)_2 + 4\,KOH + 3\,H_2O = 3\,Mo(OH)_3 + 4\,KBr + 3\,H.$$

Es entsteht nun die Frage, ob überhaupt von zweiwerthigem Molybdän die Rede sein kann. Diese Frage ist entschieden zu verneinen. Molybdänmonoxyd, das in den meisten Lehrbüchern als schwache Base beschrieben wird, existirt überhaupt nicht, und das sogenannte Chlorür resp. Bromür ist aufzufassen als $Mo_3Cl_4.Cl_2$ resp. $Mo_3Br_4.Br_2$, wie Blomstrand ganz richtig annahm.

Welche Constitution das zweiwerthige Radical $Mo_3Cl_4$ besitzt, dafür fehlt einstweilen jeder Anhaltspunkt. Da im Chloromolybdänchlorid bei allen Reactionen zwei Chloratome anders reagiren, als die vier übrigen, so hat die Formel $Cl_2Mo.Mo.MoCl_2$ (Cl Cl) einige Wahrscheinlichkeit für sich, wo die in der Mitte befindlichen Chloratome in der That eine Sonderstellung einnehmen.

Zum Schluss noch einige Worte über die Analyse der Halogenomolybdänverbindungen.

Blomstrand und Atterberg oxydirten durch Schmelzen mit Soda und Salpeter; Liechti und Kempe glühten im Schwefelwasserstoffstrom, wogen Molybdän als Bisulfid und fingen die gebildete Halogenwasserstoffsäure in Ammoniak auf. Beide Methoden zur Aufschliessung sind zeitraubend und lästig in der Ausführung. Wir fanden ein bedeutend einfacheres und genaueres Verfahren: Zur Halogenbestimmung wurde mit chlorfreier Kalilauge gekocht, von dem schwarzen Niederschlag abfiltrirt und im Filtrat nach Ansäuern mit Salpetersäure das Halogen mit Silbernitrat gefällt. Zur Molybdänbestimmung kocht man am besten mit Kalilauge unter Zusatz von Bromwasser, bis Oxydation zu Molybdat eingetreten ist, leitet eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff ein, giesst die Sulfomolybdatlösung in überschüssige 20-proc. Salzsäure, filtrirt das ausgeschiedene

Molybdänsulfid in einen Goochtiegel und führt es durch Rösten in Molybdäntrioxyd über.

Die Analyse des krystallisirten Bromomolybdänhydroxydes nach dieser Methode ergab:

$Mo_3Br_4(OH)_2, 8H_2O$. Ber. Mo 36.64, Br 40.71, $H_2O$ 20.61.
Gef. » 36.28, » 40.76, » 20.85.

Es bestätigt diese Analyse auch die von Blomstrand angegebene Formel.

---

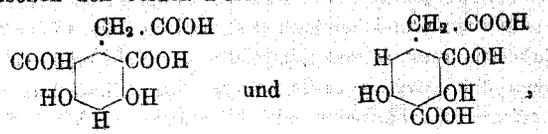
## 341. H. v. Pechmann und L. Wolman: Neue Bildungsweise des Orcintricarbonsäureesters aus Acetondicarbonsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. August.)

Bei der Rectification des aus Acetondicarbonsäure, Alkohol und Chlorwasserstoffgas dargestellten Acetondicarbonsäureesters im Vacuum macht man die Beobachtung, dass ein dunkelbraunes hochsiedendes Product hinterbleibt, welches mehr oder weniger leicht krystallinisch erstarrt und dessen Menge wächst, je länger man die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung der Acetondicarbonsäure sich selbst überlässt. Wir haben gefunden, dass jene Rückstände hauptsächlich aus Orcintricarbonsäureester bestehen, derselben Verbindung, welche Cornelius und v. Pechmann[1]) ebenfalls aus Acetondicarbonsäureester, aber unter Einwirkung von Natriummetall, erhalten und als Ester der Dioxyphenylessigdicarbonsäure beschrieben haben. Da die neue Darstellungsmethode gute Ausbeuten liefert und zwar viel Zeit, aber relativ wenig Arbeit kostet, so ist sie dem älteren Verfahren mit Natrium vorzuziehen und wird daher nachstehend beschrieben.

Was den Mechanismus der Reaction betrifft, so dürfte er in beiden Fällen so verlaufen, wie früher geschildert wurde. Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln der Säure:




von welchen die eine symmetrisch, die andere unsymmetrisch ist, wurde damals nicht versucht.

[1]) Diese Berichte 19, 1448.

Wir haben nun gefunden, dass bei vorsichtiger Verseifung des Tricarbonesters eine Monocarbonsäure, bei der Behandlung mit Ammoniak ein Monamid entsteht. Berücksichtigt man die Erfahrungen V. Meyer's über die Erschwerung der Verseifbarkeit am Benzol befindlicher Carbäthoxyle durch zwei Orthosubstituenten und überträgt dieselben auf die Amidbildung, so wird es sehr wahrscheinlich, dass jene Reactionen in der Carbäthoxylgruppe der längsten Seitenkette stattfinden. Sie stehen mit beiden obigen Formeln im Einklang. Da wir aber keiner Reaction begegnet sind, bei welcher sich die beiden kernständigen Carbäthoxyle verschieden verhalten, so kann dies solange zu Gunsten der symmetrischen Formel gedeutet werden, bis gegentheilige Beobachtungen vorliegen.

Bemerkt sei noch, dass man durch eine geringfügige Modification des von Cornelius und v. Pechmann beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, dass man den Acetondicarbonsäureester vor der Behandlung mit Natrium mit etwas Alkohol verdünnt, statt des Orcinderivates die von Jerdan[1]) auf einem ähnlichen Wege dargestellte Verbindung erhält, welche von diesem als ein Phloroglucinderivat charakterisirt wurde.

### Orcintricarbonsäureester (Dioxyphenylessigdicarbonsäureester).

Rohe, scharf gepresste Acetondicarbonsäure wird genau so wie es für die Darstellung ihres Esters in den Annalen **261**, 159 beschrieben ist, behandelt, nur mit dem Unterschied, dass man die mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung 2—3 Wochen stehen lässt. Der Rohester, in welchem dann reichliche Mengen des Orcinderivates enthalten sind, wird unter einem Druck von 50 mm fractionirt. Bis 176—180° geht Acetondicarbonsäureester (40—50 pCt. der angewandten Säure) über, der Rückstand wird in eine Schale gegossen und erstarrt krystallinisch (25—30 pCt. der Säure). Sättigt man den erhaltenen Acetondicarbonsäureester nach dem Mischen mit dem nämlichen Gewicht Alkohol mit Salzsäuregas und lässt 2—3 Wochen stehen, so erhält man eine neue Portion des krystallisirenden Destillationsrückstandes, und es scheint, dass sich durch Wiederholung des Verfahrens eine vollständige Umwandlung erzielen lässt.

Werden die Rückstände abgesaugt oder ausgepresst und aus verdünntem Alkohol oder, wenn sie sehr stark gefärbt sind, aus kochendem Ligroïn umkrystallisirt, so erhält man die charakteristischen verfilzten Nädelchen des Orcintricarbonsäureesters vom Schmp. 98°. Bei einem unmittelbaren Vergleich mit der nach Cornelius und v. Pechmann dargestellten Verbindung ergab sich vollständige Identität.

[1]) Chem. Soc. Journ. **71**, 1106.

$C_{16}H_{20}O_8$. Ber. C 56.5, H 5.9.
Gef. » 56.3, 56.6, » 5.8, 6.1.

Dioxyphenylessigdicarbonestersäure, $C_6H\begin{cases}CH_2.COOH\\(COOC_2H_5)_2\\(OH)_2\end{cases}$,

wird dargestellt, indem man den Tricarbonester mit der 8-fachen Menge 10-procentiger Natronlauge 2 Tage stehen lässt. Verdünnte Schwefelsäure fällt einen weissen Niederschlag, der aus Alkohol in Rhomboëdern krystallisirt. Schmp. 183—184°.

$C_{14}H_{16}O_8$. Ber. C 53.8, H 5.1.
Gef. » 53.9, 53.7, » 5.2, 5.0.

Löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Aether, Benzol, Ligroïn. Eisenchlorid färbt roth. Chloroform und Natronlauge geben die Homofluoresceïnreaction.

Dioxyphenylessigsäure.

Verseift man den Tricarbonsäureester in der Wärme, so entsteht die Tricarbonsäure, welche aber so leicht Kohlendioxyd verliert und in Dioxyphenylessigsäure übergeht, dass ihre Isolirung in grösseren Mengen nicht gelang. Die Dioxyphenylessigsäure wurde durch ihr Bleisalz gereinigt, das zur Controlle analysirt wurde:

$(C_8H_7O_4)_2Pb + 2H_2O$. Ber. C 33.3, H 3.1, Pb 35.8, $H_2O$ 6.2.
Gef. » 33.3, » 3.3, » 35.8, » 6.2.

Verdampft man die wässrige Lösung der Dioxyphenylessigsäure zum Syrup, so erhält man lange, glänzende Nadeln, die, wie auch Cornelius und v. Pechmann angegeben haben, bei 54° schmelzen. Einmal geschmolzen, steigt ihr Schmelzpunkt auf 74—75°. Dampft man die Lösung bis zur Trockne ein, so erhält man bei 127—128° schmelzende Nadeln, welche durch Auflösen und freiwilliges Verdunsten der Lösung wieder Krystalle vom Schmp. 54° liefern, Erscheinungen, die zweifellos durch verschiedenen Krystallwassergehalt hervorgerufen werden.

Dioxyphenylacetamiddicarbonsäureester, $C_6H\begin{cases}CH_2.CO.NH_2\\(COOC_2H_5)_2\\(OH)_2\end{cases}$.

Der Tricarbonsäureester wurde in 5 Th. Alkohol gelöst, mit $2^1/_2$ Th. concentrirten Ammoniaks versetzt, nach 48 Stunden mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag krystallisirt aus viel kochendem Alkohol. Verfilzte Nadeln, Schmp. 186°.

$C_{14}H_{17}NO_7$. Ber. C 54.0, H 5.5, N 4.5.
Gef. » 53.7, 54.0, » 5.6, 5.8, » 4.8, 4.7.

Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leichter in Chloroform und Aceton. Ferrichlorid färbt roth.

Ein Mononatriumsalz entsteht, wenn 5 g Amid in 20 ccm Alkohol aufgeschlemmt und mit einer Auflösung von 0.4 g Natrium in 20 ccm Alkohol versetzt werden. Zuerst löst sich das Amid auf, bald darauf fällt das Salz aus, das aus heissem Alkohol in Prismen krystallisirt. Die Lösung in Wasser dissociirt.

$C_{14}H_{16}NaNO_7$. Ber. Na 6.9. Gef. Na 6.6.

Dasselbe Salz entsteht auch bei einem Ueberschuss von Alkali. Erwärmt man dies Amid mit Alkalien, so entsteht Dioxyphenylessigsäure. Die

Dioxyphenylacetamiddicarbonsäure

erhält man nach 24-stündigem Stehenlassen mit 20—30-procentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Prismen aus Alkohol; Schmp. 221—222°. Eisenchlorid färbt roth.

$C_{12}H_{13}NO_7$. Ber. C 50.9, H 4.6, N 5.0.
Gef. » 50.5, 50.7, » 4.4, 4.4, » 5.2, 5.2.

Verhalten des Orcintricarbonesters gegen Methylamin, Dimethylamin und Anilin.

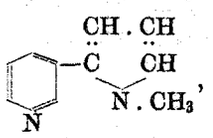
Methylamin liefert mit Leichtigkeit das Analagon des oben beschriebenen Amidesters. Bei der Analyse gab es aber etwas zu viel Stickstoff, zeigte auch keinen scharfen Schmelzpunkt, sodass wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Amide vorlag. Beim Verseifen in der Kälte entstand eine bei 199° schmelzende Säure. Während Orcintricarbonsäureester demnach von Methylamin ebenso leicht wie von Ammoniak angegriffen wird, erwies er sich gegen Dimethylamin unter den angegebenen Bedingungen völlig indifferent. Verschiedenheiten im Verhalten von Estern gegen primäre und secundäre Basen sind auch schon von anderen Seiten mitgetheilt worden, z. B. von Franchimont[1]), doch hat die Erscheinung in der Literatur noch keine besondere Berücksichtigung gefunden; möglicherweise erlaubt sie bei weiterem Studium einen Einblick in den Mechanismus der Amidbildung aus Estern. — Anilin ist ebenfalls ohne Einwirkung.

[1]) Recueil **2**, 332.

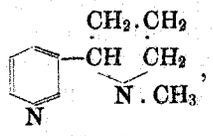
## 342. Amé Pictet und P. Crépieux: Ueber die Hydrirung des Nicotyrins.

(Eingegangen am 1. August.)

Nachdem es uns gelungen war, die Constitution des Nicotyrins, des ersten Oxydationsproductes des Nicotins, durch die Synthese seines Jodmethylats festzustellen[1]), haben wir uns mit Versuchen beschäftigt, um die Rückverwandlung des Nicotyrins in Nicotin zu bewerkstelligen. Alle Eigenschaften der beiden Basen stimmen darauf überein, dass sie unter einander in derselben Beziehung stehen, wie Pyrrol und Pyrrolidin, entsprechend folgender Formeln:



Nicotyrin.



Nicotin.

Unsere Aufgabe bestand also darin, vier Wasserstoffatome in den Pyrrolkern des Nicotyrins einzuführen, ohne zu gleicher Zeit den Pyridinkern zu hydriren.

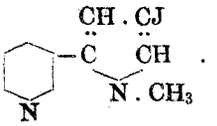
Diese Reduction einer Hälfte des Moleküls erwies sich aber beim Versuch als nicht direct ausführbar. Die beiden ungesättigten Ringe des Nicotyrins verhalten sich nämlich gegen die Hydrirung durchaus ähnlich. Bei Anwendung schwacher Reductionsmittel wird keiner angegriffen, bei energischer Hydrirung aber stets beide gleichzeitig reducirt.

Wir konnten aber durch folgenden Umweg zu einer wenigstens theilweisen Lösung des Problems gelangen. Bekanntlich werden die Pyrrolderivate durch Jod in alkalischer Lösung substituirt, während diese Eigenschaft den Pyridinderivaten abgeht. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Körperklassen konnte ein Mittel bieten, das Nicotyrin bloss im Pyrrolkern zu jodiren und dadurch diesen der Hydrirung leichter zugänglich zu machen, als den unveränderten Pyridinkern.

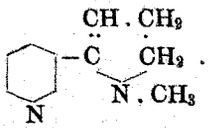
Diese Vermuthung wurde durch den Versuch bestätigt. Durch Behandlung des Nicotyrins mit Jod und Natronlauge erhielten wir ein prächtig krystallisirendes Jodderivat. Während aber beim Pyrrol alle vier an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sofort durch Jod, unter Bildung des sogenannten Jodols, ersetzt werden, wird beim Nicotyrin, wenigstens unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen, nur ein Atom Jod aufgenommen. Nach verschiedenen Beobachtungen, über welche wir später berichten werden, glauben

[1]) Diese Berichte 28, 1904.

wir annehmen zu dürfen, dass die Jodirung in der $\beta'$-Stellung des Pyrrolringes erfolgt, sodass dem erhaltenen Jodnicotyrin folgende Formel zuzuschreiben wäre:



Dieser Körper erwies sich nun als viel leichter reducirbar, als das Nicotyrin. Behandelt man ihn mit Zink und Salzsäure, so wird nicht nur das Jod durch Wasserstoff ersetzt, sondern auch Wasserstoff zum Pyrrolkern addirt, und es entsteht eine zweisäurige, bitertiäre Base, die mit Nicotin die grösste Aehnlichkeit zeigt. Sie ist mit demselben aber nicht identisch, sondern enthält zwei Wasserstoffatome weniger, indem ihre Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{12}N_2$ entspricht. Die Reduction mittels Zink und Salzsäure bewirkt also nicht die vollständige Hydrirung des Pyrrols zum Pyrrolidin, sondern bleibt bei der Bildung des intermediären Pyrrolins stehen und man bekommt nur ein Dihydronicotyrin, welches wahrscheinlich folgende Constitution besitzt:



Wir werden nun versuchen, das Nicotin entweder durch weitere Reduction dieser Base oder durch Einführen zweier Halogenatome in das Nicotyrin und darauf folgende Hydrirung zu erhalten.

Im Folgenden geben wir eine kurze Beschreibung der erwähnten Verbindungen.

### Jodnicotyrin.

1 Theil Nicotyrin (durch Oxydation von Nicotin mittels Silberoxyd nach der Vorschrift von Blau[1]) dargestellt) wird mit einer Lösung von 4 Theilen Jod in verdünnter Natronlauge geschüttelt und zu der bald entstehenden klaren Lösung Essigsäure langsam zugegeben, bis sich ein dicker rother Niederschlag, wahrscheinlich ein Perjodid, gebildet hat. Man macht dann das Gemisch durch Zusatz von Natronlauge wieder alkalisch. Der rothe Niederschlag löst sich wieder auf, und kurz darauf beginnt das Jodnicotyrin sich in Form kleiner, farbloser Nadeln auszuscheiden. Dieselben werden abfiltrirt und aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol

[1]) Diese Berichte **27**, 2537.

umkrystallisirt. Man kann die Verbindung auch vollständig rein erhalten, indem man sie mit Wasserdämpfen destillirt. Die Analyse ergab:

$C_{10}H_9JN_2$. Ber. C 42.33, H 3.17, J 44.62.
Gef. » 42.13, » 3.31, » 44.77.

Das Jodnicotyrin bildet lange, abgeplattete, blendend weisse Nadeln, die bei 110° schmelzen. Es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr wenig, und verflüchtigt sich langsam mit den Wasserdämpfen. In Chloroform ist es ausserordentlich leicht, in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in Ligroïn kaum löslich. Verdünnte Mineralsäuren nehmen es mit gelber Farbe auf. Seine alkoholische Lösung färbt nach Zusatz von Salzsäure einen eingetauchten Fichtenspahn grün. Es hat, wie das Nicotyrin selbst, den Charakter einer einsäurigen, tertiären Base.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 124°.

Das Platinsalz wird aus kochendem Wasser in kleinen, hellgelben Nadeln erhalten; es schmilzt bei 171° unter Zersetzung.

Das Quecksilbersalz scheidet sich durch Zusatz von Quecksilberchlorid zur Lösung des Chlorhydrats als ein voluminöser, hellgelber Niederschlag aus, welcher aus kleinen, farnkrautähnlich angeordneten Nadeln besteht. Schmp. 155°.

Das Monojodmethylat entsteht beim Behandeln der Base mit überschüssigem Methyljodid bei Wasserbadtemperatur. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man es in langen, hellgelben Nadeln, die bei 196—197° schmelzen. Durch Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung dieses Salzes wird nur ein Atom Jod als Jodsilber eliminirt.

$C_{10}H_9JN_2 . CH_3J$. Ber. J 29.76. Gef. J 29.89.

Reducirt man das Jodnicotyrin mit Zinkstaub und Natronlauge, so wird nur das Jod durch Wasserstoff ersetzt, und es wird Nicotyrin regenerirt. Behandelt man es aber mit granulirtem Zink und verdünnter Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade, so verwandelt es sich quantitativ, wie schon oben angegeben, in

Dihydronicotyrin (*N*-Methyl-$\alpha\beta$-pyridylpyrrolin).

Dasselbe wird aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von viel concentrirter Kalilauge und Extrahiren mit Aether gewonnen. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, die vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei 248° (corr.), d. h. 4° höher als Nicotin, übergeht.

$C_{10}H_{12}N_2$. Ber. C 75.00, H 7.50, N 17.50.
Gef. » 75.00, » 7.28, » 17.58.

In allen seinen Eigenschaften zeigt das Dihydronicotyrin eine grosse Aehnlichkeit mit dem Nicotin, während es dagegen vom Nicotyrin stark abweicht. Sein Geruch gleicht dem des Nicotins. Es löst sich leicht und ohne Fluorescenz in Wasser, Alkohol und Aether und besitzt eine stark alkalische Reaction. Es färbt den Fichtenspahn nicht. Seine Lösungen in kalten Mineralsäuren sind farblos, werden aber durch Eindampfen an der Luft roth. In Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure entfärbt es Kaliumpermanganat augenblicklich, ein Beweis, dass es ausserhalb des Pyridinringes noch eine doppelte Bindung enthält.

Aus der Zusammensetzung seiner Salze geht hervor, dass das Dihydronicotyrin eine zweisäurige Base ist.

Das Platinsalz bildet einen ziegelrothen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop als aus kleinen Kugeln bestehend erscheint. Es fängt bei ungefähr 210° an sich zu schwärzen, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Es enthält kein Krystallwasser.

$C_{10}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Ber. Pt 34.12. Gef. Pt 34.18.

Das Pikrat krystallisirt aus Wasser in kleinen, gelben, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 156°.

Beim Kochen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade entsteht ein Dijodmethylat, $C_{10}H_{12}N_2(CH_3J)_2$. Dasselbe bildet eine syrupöse Masse, die wir auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen vermochten. Wir führten es deshalb durch Schütteln mit Chlorsilber in das entsprechende, ebenfalls amorphe Dichlormethylat, und dasselbe in das Platinsalz über. Letzteres ist ein aus kleinen Kugeln bestehender, ziegelrother, wasserfreier Körper, der sich bei etwa 220° zu schwärzen beginnt und bei 240—242° unter Zersetzung schmilzt.

$C_{10}H_{12}N_2(CH_3Cl)_2 . PtCl_4$. Ber. C 24.13, H 3.02, Pt 32.57.
Gef. » 24.88, » 3.21, » 32.28.

Nach allen diesen Eigenschaften steht das Dihydronicotyrin in denselben Beziehungen zum Nicotyrin einerseits und zum Nicotin andererseits wie das Pyrrolin zum Pyrrol und zum Pyrrolidin. Es darf unter Anderem hervorgehoben werden, dass im Betreff der Siedepunkte eine bemerkenswerthe Analogie in den beiden Reihen zu beobachten ist:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pyrrol . . . | 131° | Nicotyrin . . . | 280—281° |
| Pyrrolin . . | 91° | Dihydronicotyrin. | 248° |
| Pyrrolidin . . | 88° | Nicotin . . . . . | 244° |

Versuche, das Dihydronicotyrin direct aus Nicotin zu gewinnen, haben bisher zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

Es sei noch bemerkt, dass das Dihydronicotyrin verschieden ist von einer Base derselben Zusammensetzung, dem Dehydronicotin,

welches Pinner und Wolffenstein[1]) durch Destillation des Nicotols oder Pseudonicotinoxyds erhalten haben. Nach den Angaben der genannten Autoren soll nämlich das Dehydronicotin zwischen 265 und 275° sieden, in Wasser recht schwer löslich sein und ein pikrinsaures Salz liefern, welches bei 208° schmilzt.

Genf, *Universitätslaboratorium.*

---

## 343. G. Barth und C. J. Lintner: Zur Kenntniss der Lupulinsäure (β-Hopfenbittersäure).

(Eingegangen am 3. August.)

(Vorläufige Mittheilung.)

Der Bitterstoff des Hopfens, der zum Bierbrauen verwendeten reifen Fruchtstände der weiblichen Blüthen von Humulus Lupulus L., besteht aus einer Harzmasse, aus welcher bisher zwei krystallisirende bittere Substanzen von schwach saurem Charakter isolirt werden konnten. Hayduck[2]), welcher das Hopfenharz näher untersuchte, konnte dasselbe in drei leicht unterscheidbare Harze, zwei bittere und ein geschmackloses Harz zerlegen. Die ersteren bezeichnete er als α- und β-Harz, das letztere als γ-Harz. Sowohl aus dem α- als auch aus dem β-Harz scheiden sich unter günstigen Bedingungen Krystalle ab, welche offenbar zu den Harzen in Beziehnug stehen derart, dass, wie Hayduck annimmt, die Harze aus den krystallisirenden Substanzen, eben den erwähnten bitteren Stoffen von saurem Charakter, entstanden sind, während das geschmacklose Harz möglicherweise dem Hopfenöl seine Entstehung verdankt. Die krystallisirenden Substanzen hat man als Hopfenbittersäuren bezeichnet und nach ihrem Vorkommen in den Hayduck'schen Harzen als α- und β-Hopfenbittersäure unterschieden. Bereits vor 30 Jahren hat Lermer[3]) aus dem Hopfen eine krystallisirende, bitter schmeckende Säure gewonnen und in Form einer Kupferverbindung analysirt. Viel später hat ferner H. Bungener[4]) aus dem Lupulin oder Hopfenmehl, dem drüsigen Secret des Hopfens, in welchem die Hauptmenge des Harzes enthalten ist, ebenfalls eine Bittersäure dargestellt und als Lupulinsäure bezeichnet. Bungener's Lupulinsäure findet sich im β-Harz und ist daher als β-Hopfenbittersäure anzusprechen. Bezüglich der Lermer'schen Säure erschien es zweifelhaft, ob sie

[1]) Diese Berichte **25**, 1431.
[2]) Wochenschr. f. Brauerei **1888**, 937.
[3]) Dingler's polyt. Journ. **169**, 54.
[4]) Z. f. d. ges. Brauwesen **1884**, 93. Bull. de la soc. chim. **45**, 487.

mit der β-Säure oder der α-Säure identisch ist. Letztere ist von dem Einen von uns (L.) gemeinschaftlich mit A. Bungener[1]) aus dem α-Harz isolirt und analysirt worden. Die hierbei für Kohlenstoff und Wasserstoff erhaltenen Werthe stimmten gut überein mit den Zahlen, welche sich aus der Kupferverbindung der Lermer'schen Säure berechnen liessen, sodass eine Identität der Lermer'schen mit der α-Säure angenommen werden konnte. Indessen haben H. Seyffert und R. v. Antropoff[2]) es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Lermer'sche und die Bungener'sche (β-)Säure identisch sind. Die Unterschiede in den Analysenergebnissen der beiden Substanzen führen sie darauf zurück, dass Lermer nur die sehr leicht zersetzliche Kupferverbindung analysirt hat.

Mit einer Untersuchung über die Bestandtheile des Lupulins beschäftigt, haben wir nun auch die der krystallisirenden Bittersäuren wieder aufgenommen und möchten wir nachstehend zunächst über die Zusammensetzung und das Molekulargewicht der Lupulinsäure oder β-Hopfenbittersäure berichten, indem wir uns eine ausführliche Mittheilung über die Gewinnung derselben aus dem Lupulin und ihre Eigenschaften vorbehalten.

Nach dem Vorgange von H. Bungener[3]) haben wir die Säure gewonnen durch Extraction von Lupulin mit Petroläther von gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Abdestilliren des Petroläthers gesteht der Rückstand zu einem von Harzmasse durchtränkten Krystallbrei, welcher abgenutscht wurde. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde geschmolzen, in wenig Petroläther gelöst und bei niedriger Temperatur (0—6°) der Krystallisation überlassen. Zur Reindarstellung der Substanz wurde diese Operation wiederholt ausgeführt. Es ist jedoch auf diese Weise sehr schwierig, die letzten Spuren eines Wachses, das sich im Lupulin findet und den Krystallen der Bittersäure beimengt, zu entfernen. Leichter gelingt dies, wenn man die Substanz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroläther in 90-procentigem Methylalkohol auflöst, wobei das Wachs zurückbleibt. Man krystallisirt dann noch mindestens sechs Mal aus Methylalkohol um, bis der Schmelzpunkt 92° (uncorr.) beträgt. Dieser Schmelzpunkt, welchen auch H. Bungener angiebt, ist der reinen Substanz eigenthümlich, während der häufig vorkommende und beim Umkrystallisiren aus Petroläther sich hartnäckig erhaltende Schmp. 86—87° auf eine Verunreinigung mit Wachs zurückzuführen ist. Bei langsamer Abkühlung der methylalkoholischen Lösung erhält man die Säure in glasglänzenden Prismen von 1 cm Länge und darüber. Die

[1]) Z. f. d. ges. Brauwesen 1891, 357.
[2]) Z. f. d. ges. Brauwesen 1896, 1.
[3]) loc. cit.

Krystalle sind sehr spröde und verharzen an der Luft allmählich unter Entwickelung eines Fettsäuregeruches. Rasch geht die Verharzung vor sich, wenn den Krystallen Lösungsmittel anhaftet. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, kurz, in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, verhältnissmässig schwer löslich sind sie in Petroläther vom Sdp. 30—40° und 90-procentigem Methylalkohol. Die alkoholische Lösung hat einen reinen, intensiv bitteren Geschmack.

Bei der Elementaranalyse der möglichst sorgfältig gereinigten Präparate wurden folgende Werthe erhalten:

| | 6 × aus P. | 10 × aus P. | | 3 × aus P. und 6 × aus Methylalkohol | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. | IX. | X. |
| C | 75.15 | 74.91 | 74.78 | 75.04 | 74.64 | 75.11 | 75.14 | 75.18 | 74.98 | 75.08 |
| H | 8.90 | 9.11 | 9.22 | 9.31 | 9.15 | 9.13 | 9.15 | 9.28 | 9.24 | 9.19 |

Mittel gefunden: C 75.00, H 9.17.
Berechnet für $C_{25}H_{36}O_4$: » 75.00, » 9.00.

H. Bungener fand für C 75.07 und für H 8.80. Er stellte die einfache Formel $C_{25}H_{35}O_4$ auf, welche verlangt C 75.19 und H 8.77 und, da sie eine unpaare Anzahl von Wasserstoffatomen enthält, mindestens zu verdoppeln war. In Beilstein's Handbuch der organischen Chemie (3. Aufl., Bd. 2, S. 2110) ist denn auch die Formel $C_{50}H_{70}O_8$ übergegangen.

Die Molekulargewichtsbestimmung, welche sowohl nach dem kryoskopischen Verfahren mittels des Beckmann'schen Apparates (a) als auch nach der Siedemethode (b) mit dem sehr bequemen und empfehlenswerthen Verfahren von Landsberger[1]) ausgeführt wurde, ergab nun Folgendes:

| | Angew. Subst. g | Benzol g | Depression bezw. Erhöhung | Constante[2]) | Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| a) | 0.8022 | 34.6000 | 0.290 | 50 | 399 |
| | 1.2066 | 30.5837 | 0.464 | 50 | 425 |
| b) | 0.7330 | 11.0870 | 0.430 | 26.1 | 401 |
| | 0.6884 | 13.0416 | 0.340 | 26.1 | 405 |

Da ein zur Analyse geeignetes Salz der Säure oder ein Ester sich nicht darstellen liess, so wurde versucht, durch Titration mit $\frac{n}{10}$ alkoholischem Kali in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator das Molekulargewicht zu ermitteln, wo-

[1]) Diese Berichte 31, 458.
[2]) Biltz, Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung.

bei die Werthe 409, 401 und 410 erhalten wurden. Der Formel $C_{25}H_{36}O_4$ entspricht das Molekulargewicht 400.

Die erhaltenen Werthe lassen somit unzweifelhaft erkennen, dass die Formel mit $C_{25}$ nicht verdoppelt werden darf. Wir haben uns daher für die Formel $C_{25}H_{36}O_4$ entschieden, welche nur ein Wasserstoffatom mehr enthält als die einfache Formel Bungener's.

Die Lupulinsäure reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt aber weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin krystallisirende Derivate. Ueberhaupt tritt bei den meisten chemischen Eingriffen Verharzung ein. Eine alkalische Lösung mit Jodjodkaliumlösung versetzt und gelinde erwärmt, zeigt eine deutliche Ausscheidung von Jodoform. Brom wird lebhaft aufgenommen unter Bildung eines amorphen Bromkörpers. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkoholischer Lösung entsteht Valeriansäure. Wir haben Grund anzunehmen, dass die $\beta$- und ebenso die $\alpha$-Hopfenbittersäure zu der Klasse der Terpene gehören und in naher Beziehung zu den Bestandtheilen des Hopfenöles stehen. Nähere Mittheilungen hierüber müssen wir uns, wie bemerkt, einstweilen vorbehalten.

Gährungs-chem. Laborat. der kgl. techn. Hochschule München.

---

## 344. Emil Fromm: Ueber Sadebaumöl (Oleum Sabinae).

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. August.)

Durch fractionirte Destillation kann man das Sadebaumöl in drei Haupttheile zerlegen. Der erste Antheil, unter 195° destillirend, enthält im Wesentlichen Terpene, welche bei sorgfältiger Fractionirung zwischen 156 und 170° übergehen. Diese Terpene sollen Pinen enthalten; S. Levy hat[1]) durch Oxydation des bei 161° siedenden Terpens aus Sadebaumöl Terephtalsäure und Terebinsäure gewonnen. Nach den Terpenen destilliren von ca. 195° bis etwa 235° verseifbare Antheile (Ester), mit deren Untersuchung sich die vorliegende Arbeit beschäftigt. Das Vorkommen verseifbarer Antheile im Sadebaumöl ist bereits von Schimmel & Co.[2]) beobachtet worden, welche den Essigester eines Alkohols darin nachgewiesen haben. Die nach den »Estern« destillirenden Antheile, welche zwischen 235 und 310° übergehen, enthalten neben Harzen jedenfalls auch das von Wallach im Sadebaumöl aufgefundene Cadinen[3]).

[1]) Diese Berichte 18, 3206. [2]) Geschäftsbericht Oct. 1895, 39.
[3]) Ann. d. Chem. 238, 82.

Durch sorgfältiges und oft wiederholtes Fractioniren der »Ester« gelingt es, einen zwischen 222 und 224° siedenden Antheil zu isoliren, welcher den reinen Essigester eines Alkohols $C_{10}H_{15}.OH$ darstellt. Es handelt sich nämlich in der That um einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ und nicht um die Verbindung $C_{10}H_{18}O$, wie Schimmel & Co. ehedem[1]) angenommen haben. Der Alkohol $C_{10}H_{15}.OH$, welcher Sabinol genannt sein möge, siedet bei 208—209° und findet sich in der »Esterfraction« hauptsächlich an Essigsäure und zum geringen Theil an eine hochsiedende Säure (247°), welche noch nicht näher untersucht wurde, gebunden. Um grössere Mengen von Sabinol zu gewinnen, braucht man nicht erst die Esterfraction zu isoliren, sondern kann gleich das Sadebaumöl selbst mit alkoholischer Kalilauge verseifen und das Verseifungsproduct mit Wasserdampf destilliren. Im Rückstand bleiben dann, neben hochsiedenden Antheilen, die an Kali gebundenen Säuren, in's Destillat gehen hauptsächlich Terpene und Sabinol, welche durch fractionirte Destillation getrennt werden.

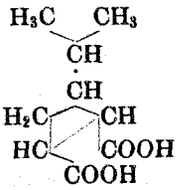
Obwohl Sabinol durch Verseifung von Estern gewonnen wurde, war es doch nicht ganz ausgeschlossen, dass dieser vermeintliche Alkohol identisch mit dem von Wallach und von Semmler aus verschiedenen ätherischen Oelen isolirten Tanaceton sein könnte. Es war denkbar, dass ein Keton $R_2.CH.CO.R$ in einer tautomeren Form $R_2.C:C(OH).R$ als Alkohol reagiren und Ester bilden mochte. Und in der That zeigt Sabinol einen dem Tanaceton ähnlichen Geruch, hat dieselbe Zusammensetzung und einen ähnlichen Siedepunkt, indem Tanaceton nach Semmler[2]) bei 203°, Sabinol bei 208° siedet. Gleichwohl sind Tanaceton und Sabinol weder identisch noch tautomer; denn einmal gelingt es nicht, Sabinol in ein Oxim, Hydrazon oder in eine Disulfitverbindung überzuführen, auch dann nicht, wenn man nach der präcisen von Semmler[3]) gegebenen Vorschrift verfährt, und zweitens kann Sabinol zwar nicht leicht, aber doch bestimmt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in den Essigester zurückverwandelt werden. Sabinol ist also ohne Zweifel ein Alkohol $C_{10}H_{15}.OH$. Dieser Alkohol ist ungesättigt; denn Sabinol addirt Halogene und Halogenwasserstoff. Es ist zwar bisher nicht gelungen, Halogen- bezw. Halogenwasserstoff-Additionsproducte in reinem Zustande darzustellen, da alle diese Verbindungen nicht krystallisiren und sich bei Destillationsversuchen stürmisch zersetzen, man kann indessen mit Hülfe von titrimetrischen Bestimmungen zeigen, dass nicht unerhebliche Mengen von Halogen absorbirt werden, ehe Halogenwasserstoff auftritt; man kann auch nachweisen, dass Halogenwasserstoff aufgenommen wird. Bessere Resultate bei der Erforschung der

[1]) loc. cit. [2]) Diese Berichte **27**, 895.
[3]) Diese Berichte **25**, 3343.

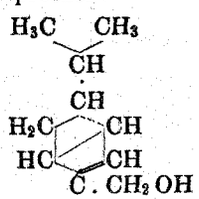
Constitution des Sabinols liefern die Oxydationsversuche. Die Oxydation mit Chromsäure verläuft stürmisch und unter starker Erwärmung, welche in saurer Lösung die Gefahr von Umlagerung ungesättigter Verbindungen in sich birgt. Die Oxydation mit neutraler, gesättigter, kalter Kaliumpermanganatlösung verläuft dagegen rasch und glatt und führt unter geeigneten Bedingungen Sabinol quantitativ in eine Säure $C_9H_{14}O_4$ über:

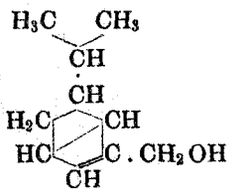
$$C_{10}H_{16}O \longrightarrow C_9H_{14}O_4.$$

Diese Säure krystallisirt aus Wasser, zeigt den Schmelzpunkt 140°, erweist sich bei der Titration als zweibasisch, liefert mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid in Nadeln vom Schmp. 55° (aus Petroläther) und erweist sich so als durchaus identisch mit der α-Tanacetogendicarbonsäure, welche Semmler[1]) durch Oxydation der Tanacetketocarbonsäure mit Brom und Natronlauge erhalten hat. Durch ihre eingehenden Untersuchungen des Tanacetons und seiner Abbauproducte sind Tiemann und Semmler[2]) zu der Ansicht gekommen, dass der Tanacetogendicarbonsäure die Formel:



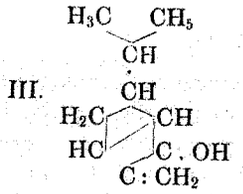
zuzuertheilen sei. Nimmt man diese Formel zunächst einmal als feststehend an und bedenkt man, dass die Tanacetogendicarbonsäure glatt aus Sabinol durch Oxydation unter Abspaltung eines (exponirten) Kohlenstoffatoms entstanden ist, so ergeben sich für die Formel des Sabinols zwei Möglichkeiten. Die erste der Möglichkeiten wäre die, dass die doppelte Bindung des Sabinols sich zwischen denjenigen zwei Kohlenstoffatomen befunden habe, welche in der Tanacetogendicarbonsäure als Carboxyle figuriren. In diesem Falle musste das abgespaltene (exponirte) Kohlenstoffatom die Alkoholhydroxylgruppe getragen haben und Sabinol demnach einer der zwei folgenden Formeln entsprechen:

I. 

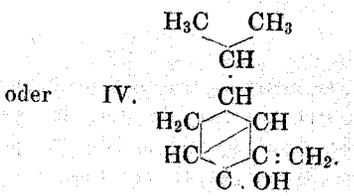
II. 

[1]) Diese Berichte 25, 3348. [2]) Diese Berichte 30, 431

Die andere Möglichkeit wäre die, dass eines derjenigen Kohlenstoffatome, welche in der Tanacetogendicarbonsäure die Carboxyle bilden, die Alkoholhydroxylgruppe des Sabinols getragen hat. In diesem Falle musste das abgespaltene (*exponirte*) Kohlenstoffatom mit dem Kern durch Doppelbindung verknüpft gewesen sein und man käme dann zur Wahl zwischen den Formeln:



III.



oder IV.

Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln dürfte sich wohl durch die Beobachtung treffen lassen, dass Sabinol durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Chlorzink und Essigsäureanhydrid, zum Theil in einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. ca. 175° umgewandelt wird.

Die Formel der Tanacetogendicarbonsäure, welche oben gegeben und von Tiemann und Semmler aufgestellt ist, stützt sich auf die folgenden Thatsachen: Die Tanacetogendicarbonsäure liefert nach Semmler[1]) leicht ein Anhydrid, sie zerfällt bei der Kalischmelze unter Bildung von Pimelinsäure und sie entsteht aus der Tanacetketocarbonsäure durch alkalische Bromlösung.

Alle diese Beobachtungen, sowie auch die übrigen von Tiemann und Semmler studirten Umsetzungen werden durch die oben gegebene Formel der Tanacetogendicarbonsäure glatt erklärt. Indessen ist diese Formel trotzdem nicht unbestritten geblieben[2]), und es lässt sich in der That auch nicht leugnen, dass auch andere Formelbilder den oben erwähnten Beobachtungen Rechnung tragen würden. Wie bereits erwähnt, gelingt es nun leicht, Tanacetogendicarbonsäure aus Sabinol in quantitativer Ausbeute zu erhalten, und es lag nun nahe, diese interessante Säure mit Hülfe des neuen Verfahrens in grösseren Mengen darzustellen, um neue Anhaltspunkte für ihre Formel zu gewinnen. Versuche, die Tanacetogendicarbonsäure nach Hell-Volhard-Zelinski zu bromiren, hatten bisher nicht den gewünschten Erfolg. Bessere Resultate konnten durch trocknes Erhitzen der Dicarbonsäure auf 240° erreicht werden. Bei dieser Temperatur spaltet die zweibasische Säure anscheinend glatt ein Molekül Kohlensäure ab und geht in eine neue einbasische Säure $C_8H_{14}O_2$ vom Siedepunkt 229° über, deren Studium und weiterer Abbau vielleicht zu neuen Anhalts-

[1]) Diese Berichte 25, 3347—3350.

[2]) Vergl. G. Wagner, diese Berichte 29, 885.

punkten für die Constitution der Tanacetogendicarbonsäure und des Sabinols führen dürfte.

Andere Arbeiten, welche mich für einige Zeit in Anspruch nehmen, hindern mich zunächst, diesen Gedankengang und Arbeitsplan weiter zu verfolgen; ich gedenke indessen in Bälde zu den oben skizzirten Aufgaben zurückzukehren. Die Untersuchung des Sadebaumöls habe ich auf Veranlassung der Chemiker der Firma Schimmel & Co. unternommen und bin bei derselben durch die Liberalität der Firma selbst auf's Nachdrücklichste unterstützt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle der genannten Firma wie ihren Herren Vertretern meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

---

## Experimenteller Theil.

### Der Essigester des Sabinols, $CH_3 . COO . C_{10}H_{15}$,

wird durch sehr häufiges Fractioniren des Sadebaumöles mit Hülfe einer Colonne als farbloses, angenehm riechendes Oel vom Sdp. 222—224° erhalten. Da sich dieser Ester nur durch ausserordentlich viele Destillationen von seinem Vorlauf und Nachlauf trennen lässt, so gelingt die Isolirung nur bei Verwendung relativ grosser Mengen von Ausgangsmaterial.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.23, H 9.29.
Gef. » 73.91, » 9.63.

Durch alkoholische Kalilauge wird der Ester leicht in Kaliumacetat und Sabinol zerlegt. Umgekehrt kann man den Ester durch kurzes Erhitzen von Sabinol mit Essigsäureanhydrid wieder erhalten. Hierbei wirkt aber das Essigsäureanhydrid auf Sabinol noch in anderer Weise, nämlich Wasser entziehend, sodass neben dem gewünschten Ester auch niedriger siedende Producte (ca. 175°) entstehen. Letztere sind nur sehr schwer von dem synthetisch gewonnenen Ester zu trennen, sodass dessen Reinigung Schwierigkeiten macht. Durch fleissiges Fractioniren erhält man indessen endlich doch ein Product vom Sdp. 225°.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.23, H 9.29.
Gef. » 73.7, 74.96, » 9.30, 9.73.

### Sabinol, $C_{10}H_{15} . OH$,

erhält man rein am besten so, dass man Sadebaumöl mit alkoholischer Kalilauge unter Rückfluss eine halbe Stunde lang erhitzt und das alkalische Reactionsproduct dann direct mit Wasserdampf destillirt. Das auf dem Destillat schwimmende Oel wird abgehoben und an der Colonne fractionirt. Auch in diesem Falle ist ein häufiges Wiederholen der Destillation geboten, damit das Sabinol völlig rein er-

halten wird; immerhin gelingt die Trennung aber leichter als beim Essigester. Sadebaumöl liefert etwa die Hälfte seines Gewichtes an Sabinol. Sabinol siedet rein bei 208—209° und stellt ein farbloses Oel von angenehmem, aber schwachem Geruch dar.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.52.
Gef. » 79.08, 78.79, » 10.44, 10.76.

Molekulargewicht bestimmt in Naphtalinlösung:

Ber. 152. Gef. 162.

Sabinol absorbirt Jod und Brom, zunächst ohne dass Halogenwasserstoff auftritt. Ehe jedoch die Halogenabsorption mehr als 1 Atom Halogen auf 1 Mol. des Alkohols beträgt, ist bereits Halogenwasserstoff deutlich nachweisbar. Die Halogenadditionsproducte krystallisiren auch bei niedrigerer Temperatur nicht. Auch Salzsäure wird von Sabinol lebhaft absorbirt; aber selbst wenn man in Kältemischungen arbeitet und den Alkohol dabei durch indifferente Mittel verdünnt, färben sich die Producte während der Addition dunkel. Auch diese Additionsproducte krystallisiren nicht und zersetzen sich bei Destillationsversuchen auch im Vacuum unter stürmischer Entwickelung von Salzsäure. Erhitzt man Sabinol mit einem stark wasserentziehenden Mittel, so tritt eine heftige Reaction ein, bei der ein Theil der Substanz verharzt, ein anderer, leider sehr kleiner Theil dagegen in eine neue, bei etwa 175° siedende Verbindung umgewandelt wird. Die letztere ist höchst wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff, wurde indessen bisher noch nicht rein erhalten.

### α-Tanacetogendicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$.

Versetzt man Sabinol unter Kühlung durch Wasser und unter Umschütteln so lange mit kalter, gesättigter Kaliumpermanganatlösung als noch Entfärbung eintritt, so geht der Alkohol quantitativ in Tanacetogendicarbonsäure über. Weitere Verdünnung der Permanganatlösung, Einleiten von Kohlensäure, Zusatz von etwas Schwefelsäure haben keinen wesentlichen Einfluss auf die Oxydation und verschlechtern höchstens etwas die Ausbeute. Man gewinnt die Säure aus dem Oxydationsgemisch am besten so, dass man ohne zu filtriren mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, das ganze Gemisch mit Aether erschöpft und den abgehobenen Aether abdestillirt. Das im Rückstande bleibende Oel erstarrt alsbald zu einem Krystallkuchen, der mit geringen Mengen einer öligen Verunreinigung durchsetzt ist. Durch Absaugen von letzterer befreit, werden die Krystalle aus der dreifachen Menge siedenden Wassers umkrystallisirt und stellen so reine α-Tanacetogendicarbonsäure vom Schmp. 140° dar.

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.06, H 7.57.
Gef. » 58.41, » 7.63.

0.1114 g der Säure verbrauchten zur Neutralisirung 11.91 ccm $\frac{n}{10}$ KOH; für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$ berechnen sich 11.97 ccm $\frac{n}{10}$ KOH. Erhitzt man die Tanacetogendicarbonsäure eine halbe Stunde lang mit Essigsäureanhydrid und destillirt dann das Essigsäureanhydrid vorsichtig ab, so erhält man einen Rückstand, der, aus Petroläther umkrystallisirt, den Schmp. 55° des Tanacetogendicarbonsäureanhydrids zeigt.

Einbasische Säure, $C_8H_{14}O_2$.

Bis gegen 200° kann man die Tanacetogendicarbonsäure erhitzen, ohne dass sie sich wesentlich verändert. Erst über 200° zersetzt sie sich unter Entwickelung von Kohlensäure; bei 240° wird die Zersetzung sehr lebhaft. Schüttelt man nach dem Ablauf der Zersetzungsreaction das Product derselben mit Sodalösung, so geht der grösste Theil desselben in Lösung, und nur eine geringe Menge bleibt ungelöst und erweist sich so als nicht sauer. Aus der Sodalösung erhält man durch Ansäuern mit Mineralsäuren ein Oel, welches bei wiederholter Destillation bei 229° übergeht und der einbasischen Säure $C_8H_{14}O_2$ entspricht.

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67.6, H 9.86.
Gef. » 67.67, 67.59, » 10.5, 9.74.

Sobald grössere Mengen dieser Säure dargestellt sind, soll deren Verhalten gegen Oxydationsmittel, Halogene, Halogenwasserstoff u. s. w. studirt werden.

Freiburg i. B., 2. August 1898. Chem. Univ.-Laborat. der medicinischen Facultät.

---

## 345. H. Thoms und M. Wentzel: Ueber Mandragorin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Pharmaceutisch-Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Thoms.)

Mit dem Namen Mandragorin ist von Clouzel[1]) ein von ihm in der Mandragora-Wurzel aufgefundenes und »dem Atropin verwandtes« Alkaloïd bezeichnet worden. Die zu der Familie der Solanaceen gehörende Gattung Mandragora ist für das Mittelmeergebiet charakteristisch.

[1]) Un. pharm. 1885, 264, s. a. Richardson, Pharm. Journ. and Transact. 1888, 938, 1049.

Nach P. Ascherson [1]) unterschieden schon die Alten (seit Dioskorides) zwei Arten, die robustere, weissblüthige M. vernalis Bert. und die minder kräftige, violetblühende M. autumnalis Bert. Ob von letzterer noch M. microcarpa Bert. und M. Hausknechtii Heldr. als Arten zu trennen sind, ist nach Ascherson streitig. Eine noch nicht festgestellte Art wächst in Persien; eine andere, M. caulescens Clarke, im östlichen Himalaya.

Sämmtliche Theile der Mandragora-Pflanze wurden im Alterthum als Arzneimittel verwendet, besonders wurde die Wurzel als Anästheticum und Hypnoticum, aber auch als mächtiges Aphrodisiacum und vor Allem als Zaubermittel [2]) benutzt. Die kräftig entwickelte Wurzel des wildwachsenden Mandragoras besitzt zu Folge ihrer häufig eintretenden, gabeligen Theilung eine gewisse Aehnlichkeit mit den Schenkeln eines Mannes. Im Mittelalter wurde daher die Wurzel Anthropomorphon, bezw. Semihomo genannt, während nach Kunz-Krause [3]) die altdeutsche Benennung Alraunwurzel oder Alraunmännchen (vom Gothischen runa, Geheimniss) auf ihren Gebrauch als Zauberwurzel hinweist. Die meist durch künstliche Nachhülfe der Menschengestalt ähnlicher gemachte Wurzel wurde im Mittelalter und bis in die neueste Zeit hinein im Orient zu hohen Preisen verhandelt. Es konnte dabei nicht ausbleiben, dass die Gewinnsucht der Fälscher mehr oder weniger gut gelungene Nachbildungen aus anderen Wurzeln, z. B. aus Rhizomen von Phragmites und Wurzeln von Bryonia [4]) auf den Markt brachte. So ist es denn wohl zu erklären, dass G. Dragendorff [5]) in seinen kürzlich erschienenen »Heilpflanzen« berichtet, er habe mehrmals ältere Proben von Mandragora vergeblich auf Atropin oder mydriatisch wirkendes Alkaloïd untersucht. Zweifellos lagen Dragendorff Falsificate zur Untersuchung vor.

Der Erste, welcher sich chemisch eingehender mit dem Alkaloïde der Mandragora-Wurzel beschäftigte, war Felix B. Ahrens [6]). Derselbe hatte durch Extraction der gepulverten Wurzel mit Alkohol ein Alkaloïd in Form eines spröden, gelblichen Harzes gewonnen, das durch das Golddoppelsalz identificirt und »Mandragorin« genannt

---

[1]) Berichte der deutsch.-pharm. Ges. 2, 1892 S. 45.

[2]) Vergl. P. Ascherson, loc. cit. und F. von Luschan, R. Beyer und P. Ascherson, Sitzungsber. der Berl. Anthropolog. Ges. October 1891.

[3]) Guareschi-Kunz-Krause, Einführung in das Studium der Alkaloïde, R. Gärtner's Verlag, Berlin 1896, S. 538.

[4]) Vergl. P. Ascherson, loc. cit.

[5]) Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten von G. Dragendorff. Stuttgart, Verlag von F. Enke, IV. Lieferung, 1898, S. 597.

[6]) Ann. d. Chem. 251, 312 und diese Berichte 22, 2159.

wurde. Es wurde als neues Isomeres des Atropins, $C_{17}H_{23}NO_3$, angesprochen. Aus dem Pressrückstande konnte Ahrens durch saures Wasser Spuren eines Alkaloïdes gewinnen, das sich in gut krystallisirende Doppelsalze überführen liess; diese zeigten sich in ihren Schmelzpunkten verschieden von den entsprechenden Salzen des Mandragorins, und so wurde die Vermuthung ausgesprochen, es läge hier ein zweites Mandragora-Alkaloïd vor. Diese Vermuthung hat jedoch Ahrens in der Folge nicht bestätigt gefunden. Er hält in der in diesen Berichten [1]) veröffentlichten Arbeit jene Doppelsalze für unreine Mandragorin-Präparate.

Ahrens hat das Mandragorin aus einer grösseren Menge frischer Wurzel dargestellt. Es kamen drei Sorten verschiedener Abstammung zur Verarbeitung: 1. Mandragora Sicilien (diese sollte von M. vernalis stammen); 2. Mandragora Venedig; 3. Mandragora Triest. Von diesen drei Sorten lieferte nur die dritte nennenswerthe Mengen Alkaloïd. Die rohe Base wurde durch das Quecksilberdoppelsalz hindurch gereinigt. Das reine Alkaloïd wird von Ahrens als eine farblose, geruchlose, durchsichtige, glasartige Masse beschrieben, die an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Schmp. 77 – 79°.

Das Golddoppelsalz bildet dem Hyoscyamingolde sehr ähnliche, glänzende Blättchen vom Schmp. 153 — 155°. Das Platinsalz bildet aus heissem Wasser gelbe, glänzende Blättchen, die unter Zersetzung bei 193—194° schmelzen. Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt in zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 159.5 — 160.5°.

Aus den mitgetheilten Analysenzahlen will Ahrens keinen sicheren Aufschluss darüber erhalten haben, ob das Mandragorin ein Isomeres der Belladonna-Alkaloïde oder »ob darin eine Hydroverbindung zu erblicken ist«. Ahrens hält das Letztere für wahrscheinlich und stellte Versuche in Aussicht, solche hydrirten Atropine zu bereiten, um durch einen Vergleich dieser mit dem Mandragorin zur Klärung der Frage beizutragen.

Ahrens erwähnt dann noch, dass die Lösungen des Mandragorins und seiner einfachen Salze sowohl innerlich, wie direct in's Auge gebracht, Mydriasis erzeugen.

Auf eine briefliche Anfrage bei Hrn. Prof. Ahrens, ob seit jener Zeit eine neue Mittheilung über Mandragorin von ihm erschienen oder beabsichtigt sei, erhielt der Eine von uns eine verneinende Antwort. Wir haben deshalb versucht, die Frage nach der Beschaffenheit des Mandragorins und seinen Beziehungen zu anderen Solanaceenbasen aufzunehmen und ihrer Lösung entgegenzuführen. Durch die Bemühungen des Drogenhauses Cäsar & Loretz in Halle a/S. sind

[1]) Diese Berichte 22, 2159.

wir in den Besitz sowohl trockner, wie auch frischer, aus Triest stammender Mandragorawurzeln gelangt. Die Verarbeitung dieser auf Alkaloïd geschah in folgender Weise:

Die zerkleinerte Wurzel wurde im Percolator mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt, von den vereinigten Auszügen der Alkohol im Vacuum abdestillirt, und der nach dem Durchkneten mit Sand vertheilte harzige Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Die durch ein angenässtes Filter filtrirte wässrige Lösung wurde zunächst mit Petroleumbenzin, hierauf mit Aether mehrmals durchschüttelt, wobei ein auch in der Belladonna-Wurzel vorkommender Schillerstoff, die Chrysatropasäure, ein Methylaeskuletin oder Methoxy-Oxy-Cumarin, $C_6H_2(OCH_3)(OH)\begin{smallmatrix}CH=CH\\ \diagdown\quad\diagup\\ O\end{smallmatrix}CO$, zum grössten Theil entfernt wurde. Die mit Kaliumcarbonat alkalisirte Lösung gab sodann beim Schütteln mit Aether das Alkaloïd an diesen ab. Aus der ätherischen Lösung wurde durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure das Alkaloïd in diese übergeführt, abermals die schwefelsaure Lösung mit Kaliumcarbonat übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Diese umschichtige Ueberführung von Aether in saure wässrige Lösung wurde 5 Mal wiederholt, wodurch es gelang, anhängende harzige Bestandtheile und den Schillerstoff aus dem Alkaloïd zu beseitigen. Nach dem Abdunsten der ätherischen Lösung des Alkaloïds im Vacuum hinterblieb ein nur schwach gelbgefärbter Syrup, der über Schwefelsäure zu einer glasartigen, festen Masse von schwach narcotischem Geruch eintrocknete. Aus trockner Triester Wurzel wurden 0.32 pCt. Alkaloïd erhalten.

Eine Probe frischen, noch nicht blühenden Mandragora-Krautes und frischer Mandragora-Wurzel, aus dem hiesigen Königl. botanischen Garten stammend, wurde in gleicher Weise auf Alkaloïd verarbeitet. Aus dem Kraut wurden nur 0.02 pCt., und aus der frischen Wurzel 0.03 pCt. Alkaloïd erhalten. Rechnet man, dass beim Eintrocknen der frischen Wurzel ca. $33^1/_3$ pCt. an Trockensubstanz sich ergeben, so bleibt dennoch der Gehalt der cultivirten Wurzel an Alkaloïd erheblich hinter dem der Wurzel des wildwachsenden Triester Mandragoras zurück.

Der Schmelzpunkt unseres Alkaloïds lag bei 79°, des aus salzsaurer Lösung mit Goldchlorid schön krystallisirt ausfallenden Goldchloriddoppelsalzes bei 153—155°; auch die Schmelzpunkte und das Verhalten der übrigen von Ahrens untersuchten Verbindungen stimmten mit dessen Angaben überein.

Die Vitali'sche Reaction wurde mit dem Alkaloïd in ausgezeichneter Weise erhalten. Die sehr verdünnte schwefelsaure Lösung der Base, in das Auge gebracht, rief eine lang andauernde Mydriasis hervor.

Bevor wir nun an die nähere Charakterisirung des Alkaloïds herantraten, suchten wir festzustellen, ob in dem sogenannten Mandragorin auch wirklich eine einheitliche Base vorlag. Uns waren nach dieser Richtung hin Bedenken aufgestiegen, da wir bei der mikroskopischen Betrachtung des Goldchloriddoppelsalzes verschiedene Krystallformen beobachtet hatten. Unsere Bemühungen, durch das chlorwasserstoffsaure, bromwasserstoffsaure, schwefelsaure oder oxalsaure Salz hindurch zu Differenzirungen zu gelangen, schlugen fehl. Bei der ausgezeichneten Krystallisirbarkeit des Goldchloriddoppelsalzes lag es nahe, von diesem ausgehend eine Scheidung des vielleicht vorliegenden Basengemisches zu versuchen. Wir betraten damit einen Weg, der bereits von E. Schmidt[1]) und seinen Schülern zur Charakterisirung von Solanaceenbasen wiederholt und mit Erfolg benutzt worden ist.

Zu dem Zwecke wurden 5 g Alkaloïd in Salzsäure gelöst und die Lösung mit je 20 ccm einer Lösung von 6 g Goldchlorid in 100 ccm Wasser fünfmal fractionirt gefällt.

Die so erhaltenen fünf Fractionen zeigten sowohl makroskopisch wie mikroskopisch solche Verschiedenheiten, dass die Vermuthung, in dem Mandragorin liege ein Gemisch verschiedener Basen vor, sich fast zur Gewissheit erhob.

Um einen Vergleich mit den mikroskopischen Bildern der Goldchloriddoppelsalze anderer bekannter Solanaceenbasen zu erhalten, wurden die Golddoppelsalze folgender Basen, deren chemische Identität auf Grund der vorliegenden Literaturangaben zuvor gesichert war, dargestellt: Hyoscyamin, Atropin, Hyoscin, Scopolamin und künstlich hergestellte Gemische dieser.

Die 5 Fractionen aus dem Mandragorin zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser folgende Eigenschaften:

Fraction 1: Dunkelgelb gefärbte, grosse Krystalle mit theils buchtigen, theils spitzen Bruchstellen von ausgesprochenem Hyoscyamincharakter. Auf den Krystallen sind hier und da trübe Auflagerungen sichtbar von nicht krystallinischem Gefüge. Schmp. 160—161°.

Fraction 2: Ausgesprochener Hyoscyamincharakter. Auf den grossen, blättrigen, durchsichtigen Krystallen sitzen wachsartig-undurchsichtige, gelblichweisse Gebilde. Schmp. 162—164°.

Fraction 3: Wie 2. Die Auflagerungen sind reichlicher. Schmp. 162—163°.

[1]) Arch. d. Pharm. 1888, S. 185; 1890, S. 139, 435; 1891, S. 492; 1892, S. 207; 1894, S. 409.

Fraction 4: Vorwiegend dunkelgelb gefärbte, derbe Krystalle. Mikroskopisch zeigen sich Krystallstöcke, welche dem Scopolamingoldchloriddoppelsalz ausserordentlich ähnlich sind. Diese völlig durchsichtigen Krystalle sind reichlich mit wachsartigen, knopfförmigen Auflagerungen versehen. Die Fraction beginnt bei 155° zu schmelzen und ist erst vollkommen geschmolzen bei 185°.

Fraction 5: Wie 4. Ueberwiegend liegen die wachsartigen Massen vor. Schmp. 152—153°.

Durch sehr häufiges Umkrystallisiren der einzelnen Fractionen für sich aus salzsäurehaltigem Wasser und hierauf folgendes Vereinigen der als identisch erkannten Fractionen liessen sich, auf die Gesammtausbeute an Goldchloriddoppelsalz bezogen, ca. 90 pCt. eines in grossen Blättern krystallisirenden Doppelsalzes gewinnen, das bei 163—164° schmolz, sowie die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Hyoscyamingoldchlorids zeigte.

Beweise:

1. Krystallform und Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes.

2. Zusammensetzung desselben.

0.3796 g Sbst.: 0.4464 g $CO_2$, 0.1348 g $H_2O$.
0.2868 g Sbst.: 0.3430 g $CO_2$, 0.0966 g $H_2O$.
0.2663 g Sbst.: 5.8 ccm N (22.5°, 763 mm).
0.1942 g Sbst.: 0.0608 g Au.

$C_{17}H_{23}NO_3 . HCl . AuCl_3$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 32.44, | H 3.81, | N 2.23, | Au 31.3. |
| Gef. | » 32.07, 32.62, | » 3.94, 3.74, | » 2.47, | » 31.3. |

3. Schmelzpunkt der aus dem Golddoppelsalz abgeschiedenen freien Base. Das Golddoppelsalz wurde mit Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, aus dem Filtrat der überschüssige Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom entfernt, die Lösung mit Kaliumcarbonat übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand der Chloroformlösung, bei 100° im Trockenschrank ausgetrocknet, zeigt den Schmp. 107°. Für reines Hyoscyamin wird der Schmp. 108.5° angegeben.

4. Ueberführung der freien Base in Atropin.

Die freie Base wurde nach den Angaben von W. Will[1]) und E. Schmidt[2]) einem sechsstündigen Erhitzen bei 115—120° ausgesetzt, sodann in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Goldchlorid gefällt. Hierbei fiel ein den Charakter des Atropingoldchlorids tragendes Doppelsalz vom Schmp. 138° aus.

[1]) Diese Berichte 21, 1723. [2]) Diese Berichte 21, 1829.

5. Polarimetrisches Verhalten des schwefelsauren Salzes der Base.

Eine 2.423-procentige Lösung des schwefelsauren Salzes vom spec. Gewicht 1.01 zeigte im 1 dcm-Rohr eine Linksdrehung von 0.65°. Hiernach berechnet sich das Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -26.56°$. J. Gadamer[1]) giebt für das aus reinem Hyoscyamin dargestellte Sulfat $[\alpha]_D$ an $= -26° 48'$ bis $27° 18'$, wenn $p = 2.91$, $d = 1.0104$ ist.

Nach der vorstehenden Beweisführung kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das Mandragorin im Wesentlichen aus Hyoscyamin besteht. Der Name »Mandragorin« wäre hiernach aus der chemischen Nomenclatur zu streichen. Ueber die Nebenbasen des Hyoscyamins in dem »Mandragorin« werden wir nähere Mittheilungen bringen, sobald uns eine grössere Menge dieser Körper für die Untersuchung zur Verfügung steht. Nur möchten wir heute über die durch wiederholtes Umkrystallisiren der vierten Fraction erhaltenen derben Krystalle schon sagen, dass diese zunächst den Schmelzpunkt des Hyoscingoldchlorids Ladenburg's = 198°, beim Umkrystallisiren den des Atroscingoldchlorids Hesse's = 200—202°, bei weiterem Umkrystallisiren den Schmp. 205° zeigte, welcher dem von E. Schmidt für das Scopolamingoldchlorid ermittelten nahe kommt.

Ebenso behalten wir uns vor, über die Natur des in wachsartigen, knopfförmigen Gebilden erhaltenen Goldchloriddoppelsalzes zu berichten.

Bemerkenswerth dürfte sein, dass wir bei der mit Goldchlorid bewirkten fractionirten Fällung des Basengemisches aus der Mandragorawurzel Atropingoldchlorid nicht abzuscheiden vermochten.

---

## 346. Walther Löb: Die Elektrosynthese des Anhydro-*p*-amidobenzylalkoholes.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. August.)

Wie ich vor einiger Zeit an anderer Stelle[2]) mitgetheilt habe, gelangt man durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol unter Zusatz von Formaldehyd in saurer Lösung zu zwei verschiedenen Verbindungen, je nachdem man mit grosser oder geringer Stromdichte an der Kathode operirt. Grössere Stromdichten führen glatt zum

[1]) Arch. d. Pharm. 1896, 547.

[2]) Ztschr. f. Elektrochemie 1897/98, 428—437.

Anhydro-*p*-hydroxylaminbenzylalkohol, während bei geringeren Stromdichten, zweckmässig unter Innehaltung niederer Temperatur, ein neues, scharf charakterisirtes Condensationsproduct resultirt, welches nach den Analysen aus drei Molekülen Formaldehyd und zwei Molekülen Nitrobenzol unter gleichzeitiger Reduction sich gebildet hat.

Da nun durch Einwirkung von einem Molekül Formaldehyd auf ein Molekül Anilin in stark saurer Lösung[1]) glatt der *p*-Amidobenzylalkohol in seiner polymeren Form entsteht, so lag es nahe, zu versuchen, ob durch directe elektrolytische Reduction von Nitrobenzol unter Zusatz von Formaldehyd in saurer Lösung durch Wahl geeigneter Bedingungen der Anhydro-*p*-amidobenzylalkohol sich gleichfalls darstellen liesse.

Es zeigte sich bald, dass bei Ausführung dieses Versuches gewisse Vorsichtsmaassregeln zu beobachten sind, um besonders die Bildung des *p*-Anhydrohydroxylaminbenzylalkoholes zu vermeiden. Vor allem ist eine geringe Stromdichte, niedere Temperatur und eine bestimmte Säureconcentration von Wichtigkeit, weil durch diese Factoren die Reductions- und Umlagerungs-Geschwindigkeit derart zu regeln ist, dass eine Einwirkung des Formaldehydes erst nach Durchführung der Reduction bis zur Anilinbildung eintritt.

Ausserdem muss durch gute Rührung dafür gesorgt werden, dass die Formaldehydconcentration im Kathodenraum gleichmässig bleibt, damit das reducirte Nitrobenzol an keinem Punkte der Kathode mit einem Ueberschuss von Formaldehyd in Berührung und Reaction kommt.

Man bringt zur Ausführung des Versuches einen Theil Nitrobenzol in 40 Theilen Alkohol zur Lösung, fügt einen Theil Formaldehyd in 40-proc. Lösung und 25 Theile rauchender Salzsäure hinzu und reducirt unter Verwendung einer Platinkathode mit einer Stromdichte von $N D_{100} = 0.5$ Amp. an der Kathode, während man durch Kühlung die Temperatur auf ungefähr 12° hält, bis zum Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwickelung.

Die klare gelbrothe Lösung, vom Alkohol befreit, giebt mit Ammoniak oder Alkalien den Anhydro-*p*-amidobenzylalkohol als schwach gelb gefärbte Base mit allen seinen Eigenschaften.

[1]) D. R.-P. 96500.

## 347. Arnaldo Piutti: Ueber Methylasparagin.

(Eingeg. am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer vor Kurzem[1]) erschienenen Arbeit über die optisch-activen β-Asparagine beschrieb ich eine Methode zur Darstellung dieser Substanzen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Maleïnsäureanhydrid bei einer Temperatur von 105°—110°.

Zwei Moleküle Ammoniak vereinigen sich mit einem Molekül Anhydrid nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}CH.CO\\CH.CO\end{matrix}\!\!>\!O + 2NH_3 = \begin{matrix}CH_2\text{——}CO.NH_2\\CH(NH_2).COOH\end{matrix}$$

Man erhält so eine Mischung der beiden optisch-activen Asparagine. Dieselben sind identisch mit den natürlich vorkommenden und werden von den übrigen Reactionsproducten getrennt, indem man das Kupfersalz darstellt, dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltenen Krystalle auf mechanischem Wege trennt. Unter Anwendung dieser Reaction, deren Ausdehnung ich mir einstweilen vorbehalten hatte, liess ich alkoholisches Ammoniak auf andere nicht gesättigte Anhydride einwirken, um dadurch zu den Homologen des Asparagins zu gelangen, und berichte ich an dieser Stelle über die Resultate mit Citraconsäureanhydrid oder Methylmaleïnsäureanhydrid, obwohl die erhaltenen Substanzen in anderer Weise schon von Körner und Menozzi bereitet worden sind[2]).

Das Ausgangsmaterial wurde auf folgende Weise dargestellt. Bei 150° entwässerte Citronensäure wurde aus kleinen Retorten einer schnellen Destillation unterworfen und das Rohproduct im Oelbad bei 50—60° unter vermindertem Druck erhitzt, bis kein Wasser mehr überging. Die Mengen zwischen 124—128° (40 mm Barometerdruck) wurden einer weiteren Destillation unterworfen und schliesslich bei niederer Temperatur der Krystallisation überlassen. Das so erhaltene reine Anhydrid bildet lange, prismatische Nadeln, die bei einer Temperatur von 7° schmelzen. Aus einem Kilo Citronensäure wurden ungefähr 200 g Anhydrid erhalten, bisweilen auch mehr.

Durch Einwirkung von Ammoniak erhält man bei verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Reactionsproducte, doch will ich an dieser Stelle nur über die bei einer Temperatur von etwa 100° erhaltenen Resultate berichten.

### Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Citraconsäureanhydrid bei 108—110°.

Nach vielen Versuchen in Einschlussröhren und Kolben etc. bediente ich mich schliesslich zweckmässig eines Autoclaven aus Bronce

[1]) Gazz. chim. 27, 1, 43. [2]) Atti Accad. dei Lincei [5], 2, II, 368.

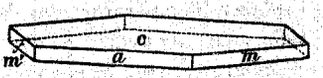
von etwa 350 ccm Inhalt. Derselbe wurde in einem Salzwasserbad (108—110°), ganz untergetaucht, erhitzt, wobei er an einer Stahldrahtspirale hängend von Zeit zu Zeit in vertical schwingende Bewegung versetzt werden konnte.

In den Autoclaven wurden zunächst mit einem langen, den Boden berührenden Trichter 30 ccm Anhydrid gebracht und dann ebenfalls mittels Trichter längs den Seitenwänden 250 ccm gut gesättigtes alkoholisches Ammoniak darüber geschichtet. Es bildet sich so an der Berührungsstelle ein fester Körper, der eine unmittelbare Vermischung verhindert. Nachdem man vorsichtig geschlossen, mischt man beide Substanzen unter Schütteln, was eine starke Erwärmung des Cylinders verursacht. Der Autoclav wurde nun 6 Stunden unter öfterem Umschütteln erhitzt und enthielt nach dem Oeffnen eine schwach gefärbte Flüssigkeit und einen klebrigen Bodensatz. Die Erstere wurde schnell abgegossen und zur Wiedergewinnung des Alkohols destillirt. Der Rückstand dieser Destillation, der sich an der Luft rasch blau färbte (durch das Kupfer des Autoclaven), wurde in Wasser gelöst und mit dem ebenfalls in Wasser löslichen Rückstand des Autoclaven vereint. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Ammoniaks eingedampft, nochmals in Wasser aufgenommen und mit Péligot'schem Kupferoxyd erhitzt, wobei eine intensiv blaue Färbung eintrat. Diese Lösung, etwas eingedampft und mit einigen Krystallen vorhergehender Präparationen versetzt, schied beim ruhigen Stehen einen reichlichen Bodensatz von blauer, mehr oder weniger dunkler Farbe ab. Man filtrirt, wäscht mit kaltem und krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem reichliche Lösung erfolgt. Es wurden in jedem einzelnen Falle 9—12 g der Substanz erhalten. Das so erhaltene Salz bildet hexagonale Lamellen von schöner blauer Farbe und glasartiger Durchsichtigkeit [1]).

Monoklines System: a : b : c = 1.96951 : 1 : ?

$\beta = 88^0\,06'$.

Beob. Formen: a = (100), c = (001), m = (110).




| Winkel | Berechnet | Gemessen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Mittel | No. | Grenzen |
| ac = 100 : 001 | * | 88° 06′ | 4 | 88° 01′ — 88° 16′ |
| am = 100 : 110 | * | 63° 04′ | 5 | 63° 01′ — 63° 06′ |
| mm″ = 110 : $\bar{1}$10 | 53° 52′ | 53° 44′ | 1 | — — |
| cm = 001 : 110 | 89° 08′ | 89° 06′ | 2 | 88° 59′ — 89° 13′ |

[1]) Die krystallographischen Bestimmungen danke ich der Liebenswürdigkeit meines Collegen, Hrn. Prof. E. Scacchi.

Die Krystalle, welche nur selten isolirt auftreten, finden sich gewöhnlich rosettenförmig vereint. Die Flächen *a* und *m* sind immer kaum sichtbar, aber sie eignen sich besser als die Flächen *c* zur Winkelmessung. In der That sind die Letzteren wenig klar und geben vielfache Reflexe. Die angegebenen Zahlen sind die besten der bei der Untersuchung einer grossen Anzahl von Krystallen erhaltenen Resultate.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Ebene der optischen Axen ist parallel den Flächen (010). Auf der Fläche *c* zeigt sich eine der optischen Axen um ca. 15° gegen die Grundlinie dieser Fläche geneigt.

Das Salz enthält Krystallwasser.

Für 100 Theile des an der Luft getrockneten Salzes:

$(C_5H_9N_2O_3)_2Cu, 2H_2O$. Ber. $H_2O$ 9.25, Cu 16.19.
Gef. » 9.43, » 16.12.

Für 100 Theile des wasserfreien Salzes:

$(C_5H_9N_2O_3)_2Cu$. Ber. Cu 17.84.
Gef. » 17.81.

Nach dem Resultat der Analysen, der Bildungsweise und der Analogie mit der Reaction zwischen Ammoniak und Maleïnsäureanhydrid entspricht dieses Salz also dem Kupfersalz eines Methylasparagins oder Glutamins, das sich ebenso bildet wie das Asparagin, indem sich zwei Moleküle Ammoniak mit einem Molekül Citraconsäureanhydrid vereinigen:

$$CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} - CO \atop \overset{\cdot\cdot}{CH} . CO > O + 2\,NH_3 = \begin{matrix} CO . NH_2 \\ \dot{C}_3H_5 . NH_2 . \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$$

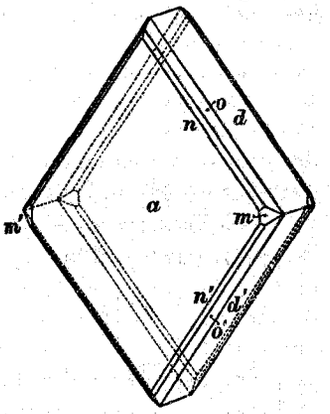
Aus der wässrigen Lösung des Kupfersalzes dieses Methylasparagins erhält man das entsprechende Methylasparagin durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

### Methylasparagin (Glutamin), $C_5H_{10}N_2O_3$.

Die Abscheidung des Kupfers bietet wie bei anderen Kupfersalzen der Amidosäuren immer grosse Schwierigkeit, da sich colloïdes Kupfersulfid bildet, welches durch die Filter geht und sich oft erst nach Wochen zu Boden setzt, nachdem es zum Theil oxydirt und von Neuem in der Amidosäure gelöst worden ist. Es gelang mir diesen Uebelstand zu vermeiden, indem ich die Fällung bei Gegenwart von Bleicarbonat vornahm. Das Sulfid des Bleies zieht jenes des Kupfers zu Boden und man erhält so in kurzer Zeit, besonders in der Wärme, farblose und klare Lösungen.

Das so erhaltene Methylasparagin krystallisirt aus genügend concentrirter Lösung in farblosen, rhombischen Täfelchen von glasartigem

Glanz, der an der Luft zugleich mit dem Krystallwasser verschwindet. Schmilzt man die erhaltenen Krystalle sofort in ein Glasrohr ein, so halten sie sich einige Zeit unverändert, nach einigen Monaten aber verlieren sie ihre Form und zerfliessen.




Rhombisches System:
a : b : c = 1.71410 : 1 : 1.43763.

Beobachtete Formen:
a(100), m(110), d = (011), o = (122), n = (322).

Gefundene Combinationen:
ado, adon, adonm.

Gefundene Zonen:
[anod], [nmo'], [omn'].

| Winkel | Berechnet | Gemessen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Mittel | No. | Grenzen |
| an = 100 : 322 | 54° 18′ | 54° 21′ | 4 | 54° 03′ — 54° 27′ |
| ao = 100 : 122 | * | 76° 32′ | 4 | 76° 12′ — 76° 39′ |
| od = 122 : 011 | 13° 28′ | 13° 35′ | 4 | 12° 54′ — 14° 16′ |
| no = 322 : 122 | 22° 14′ | 22° 18′ | 4 | 22° 09′ — 22° 29′ |
| am = 100 : 110 | 59° 44′ | 59° 49′ | 5 | 59° 30′ — 60° 02′ |
| nn′ = 322 : $32\bar{2}$ | 55° 16′ | 55° 32′ | 1 | — — |
| oo′ = 122 : $12\bar{2}$ | * | 67° 28′ | 4 | 67° 19′ — 67° 32′ |
| dd′ = 011 : $01\bar{1}$ | 69° 39′ | 69° 30′ | 3 | 69° 20′ — 69° 40′ |
| mn = 110 : 322 | 29° 33′ | 29° 32′ | 4 | 29° 29′ — 29° 35′ |
| mo = 110 : 122 | 36° 12′ | 36° 10′ | 3 | 36° 00′ — 36° 16′ |
| no′ = 322 : $12\bar{2}$ | 65° 45′ | 65° 44′ | 1 | — — |
| do′ = 011 : $12\bar{2}$ | 70° 14′ | 70° 17′ | 3 | 70° 12′ — 70° 22′ |
| oo″ = 122 : $\bar{1}2\bar{2}$ | 74° 03′ | 74° 08′ | 1 | — — |

Die Flächen *a* der Krystalle zeigen sich immer sehr ausgedehnt; die Flächen *d* sind häufig sehr klein, dann erscheinen die Krystalle wie dünne rhombische Lamellen; bisweilen sind sie mehr ausgedehnt und gleichen dann die Krystalle rhombischen, stark verkürzten Prismen; die Seiten *o*, *n*, *m* sind immer sehr klein und die beiden Letzteren fehlen oft ganz. Die besten Reflexe am Goniometer geben die Flächen *o* und auch *d* und *a*; die anderen Flächen geben wenig deutliche Messungen.

Auf der Fläche *a* wurden nur zwei Richtungen optischer Auslöschungen beobachtet längs der Bissextrix der Winkel, welche durch die Combinationskanten mit den Flächen der Zone (*ad*) gebildet werden.

Das aus Wasser krystallisirte Methylasparagin verwittert im Vacuum rasch, indem es einen beträchtlichen Theil seines Krystallwassers (17 pCt.) verliert; die letzten Reste giebt es bei einer Temperatur über 100° ab.

4.4926 g, zwischen Papier schnell abgepresst und dann bei einer Temperatur von 105° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verlieren 0.8893 g Wasser.

$C_5H_{10}N_2O_3, H_2O$. Ber. 19.77. Gef. 19.79.

Aus Alkohol, in welchem es weniger löslich ist, oder beim Fällen der wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol krystallisirt das Methylasparagin dagegen wasserfrei und zeigt auch andere Krystallform. Die undeutliche Form der Krystalle gestattet jedoch keine goniometrische Messungen.

Ueber 240° erhitzt, färbt es sich gelb; zwischen 254 und 256° schmilzt es unter Zersetzung.

Mehrere Male aus Wasser krystallisirt und dann bei 105° getrocknet, gab es bei einer Analyse folgende Resultate:

$C_5H_{10}N_2O_3$. Ber. C 41.09, H 6.85, N 19.17.
Gef. » 40.75, » 7.05, » 19.09, 18.87.

Als Probe der erhaltenen analytischen Resultate wurden 0.5076 g wasserfreies Methylasparagin mit Péligot'schem Kupferoxyd gekocht, der Ueberschuss desselben durch Filtration entfernt und sorgfältig mit kochendem Wasser gewaschen. Das eingedampfte Filtrat hinterliess im Vacuum einen Rückstand von blauen Krystallen, der 0.671 g wog.

Die angewandte Menge Methylasparagin hätte 0.677 g Kupfersalz mit 2 Molekülen Krystallwasser geben müssen.

$(C_5H_9N_2O_3)_2Cu, 2H_2O$. Ber. C 30.80, H 5.64, N 16.19.
Gef. » 30.77, » 5.67, » 16.52.

Die wässrige Lösung des Methylasparagins zeigte, wenn auch noch so concentrirt, im Polarimeter Laurent (grosses Modell) keine Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes.

Die Lösungen zeigen schwach saure Reaction und einen süsslichen Geschmack; sie lösen einige Oxyde und Carbonate der Metalle, geben mit Nessler'schem Reagens keine Fällung und entwickeln mit Magnesiumhydrat kein Ammoniak, wohl aber, besonders in der Wärme, mit den Hydraten der Alkalien.

Mit Bleiacetat, Silbernitrat, Chlorbaryum und Chlorcalcium entsteht auch in der Wärme keine Fällung; die Lösungen verhalten sich also wie die des Asparagins selbst, und eine Unterscheidung ist deshalb schwer.

In gleicher Weise wie das Asparagin liefert die Methylverbindung mit Säuren sehr leicht lösliche Salze. Das Chlorhydrat, erhalten aus einer concentrirten wässrigen Lösung durch Zusatz eines Moleküls Salzsäure, bildet einen nicht krystallisirenden Syrup, der nach längerer Zeit von selbst erstarrt; er besteht, neben unverändertem Methylasparagin, aus Chlorammonium und dem Chlorhydrat der entsprechenden Methylasparaginsäure.

Methylasparaginsäure[1]) (Glutaminsäure), $C_5H_9NO_4$.

Darstellung: 15 g wasserfreies Methylasparagin und 56.8 ccm wässriger Salzsäure mit einem Gehalt von 7.821 g Chlorwasserstoff (2 Moleküle) werden 2 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nachdem man die Hälfte mit der entsprechenden Menge wässrigen Ammoniaks (28.4 ccm) gesättigt, erhält man nach kurzer Zeit einen reichlichen Niederschlag von Methylasparaginsäure nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}N_2O_3 + 2HCl + H_2O = C_5H_9NO_4 . HCl + NH_4Cl.$$

Durch mehrfache Krystallisation aus siedendem Wasser erhält man nach dem Erkalten dichte krystallinische Krusten oder auch in Büscheln vereinigte, leichte, prismatische Nadeln mit seidenartigem Glanz; dieselben schmelzen zwischen 232—234° unter Zersetzung.

Die Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das sie erst bei 180° vollständig verlieren.

1.511 g der Säure, langsam bis zu dieser Temperatur erwärmt und bis zum constanten Gewicht dabei erhalten, verlieren 0.1662 g Wasser.

$C_5H_9NO_4, H_2O$. Ber. 10.90. Gef. 10.99.

$C_5H_9NO_4$. Ber. C 40.82, H 6.12, N 9.52.
Gef. » 40.84, » 6.28, » 9.82.

Die Säure löst sich in heissem verdünntem Alkohol, ist in absolutem Alkohol fast unlöslich und in Aether ganz unlöslich. Sie hat einen süss-säuerlichen Geschmack und zeigte sich auch in concentrirter Lösung im Polarimeter Laurent optisch inactiv.

Sie bildet sowohl mit Basen wie mit Säuren Salze. Bis jetzt wurde nur das Kupfersalz analysirt.

Dasselbe wird erhalten, indem man zu einer in Wasser gelösten, gewogenen Menge der Säure die berechnete Menge Kupferacetat hin-

[1]) Für die Methylasparaginsäure und für das Methylasparagin, die das Methyl in der Amingruppe enthalten (Körner und Menozzi, Gazz. chim. 19, 422), scheinen mir die Namen Methylamidobernsteinsäure und Methylamidobernsteinsäureamid passender.

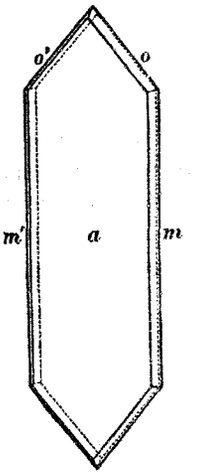
zufügt und erwärmt, bis sich in der tiefblauen Lösung Krystalle bilden. In der Ruhe scheiden sich blaue Krusten aus, die man pulvert und wiederholt mit Wasser, in welchem sie beinahe unlöslich sind, auswäscht.

Das lufttrockne Salz wurde zur Bestimmung des Krystallwassers bei 140° getrocknet und gab beim Glühen[1]) folgende Werthe:

$C_5H_7CuNO_4, 4H_2O$. Ber. $H_2O$ 25.71, Cu 22.50.
Gef. » 25.66, » 22.25, 22.10.

$C_5H_7CuNO_4$. Ber. Cu 30.28. Gef. Cu 30.16.

Durch langsame, freiwillige Verdunstung der Mutterlaugen von der Darstellung der Methylasparaginsäure und Zusatz von Kupferacetat erhält man blaue Krystalle desselben Kupfersalzes von der Form hexagonaler, sehr in die Länge gezogener Lamellen mit glasartigem Schimmer. Dieselben gaben bei der krystallographischen Untersuchung folgende Resultate:




Rhombisches System: a : b : c = 1.23651 : 1 : 1.23262.
Beobachtete Formen: a = (100), m = (120), o = (122).

| Winkel | Berechnet | Gemessen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Mittel | No. | Grenzen |
| ao = 100 : 122 | * | 72°34′ | 7 | 72°17′ — 72°51′ |
| am = 100 : 120 | * | 67°59′ | 4 | 67°27′ — 68°10′ |
| mo = 120 : 122 | 36°57′ | 36°44′ | 1 | — — |
| oo′ = 122 : $\bar{1}22$ | 95°37′ | 95°39′ | 3 | 95°12′ — 96°00′ |
| oo″ = 122 : $\bar{1}\bar{2}2$ | 106°06′ | 106°07½′ | 2 | 106°07′ — 106°08′ |

Die Flächen eignen sich im Allgemeinen gut zur goniometrischen Messung. Auf der Fläche *a* ist eine Richtung optischer Auslöschung parallel zur Kante (*am*) zu bemerken.

### Constitution der Methylasparaginsäure.

Da diese neue Glutaminsäure nach Ursprung und Verhalten als ein höheres Homologes der Asparaginsäure mit verzweigter Kette

[1]) Oberhalb 150° zersetzt sich das Salz und hinterlässt einen Rückstand, der bei höherer Temperatur verpufft. Man muss deshalb bei der Kupferbestimmung vorsichtig zu Werke gehen und den Tiegel bedecken, so lange die Zersetzung noch nicht eingetreten ist.

betrachtet werden muss, so kann sie nur eine der beiden folgenden Constitutionsformeln haben:

I. $CH_2(COOH)-C(CH_3)(NH_2)-COOH$ II. $CH(NH_2)(COOH)-CH(CH_3)-COOH$,

je nachdem die Methyl- und Amido-Gruppen an dasselbe Kohlenstoffatom wie in Formel I oder an die beiden mittleren Atome wie in Formel II gebunden sind.

Diese Frage wurde gelöst durch Umwandlung mittels salpetriger Säure in die entsprechende Methyläpfelsäure und Vergleichung dieser mit den beiden Methyläpfelsäuren, deren Constitution bekannt ist.

Methyläpfelsäure aus Methylasparaginsäure, $C_5H_8O_5$.

Man leitet in eine ziemlich concentrirte Lösung der Säure in Wasser gasförmige salpetrige Säure (erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke), bis sich kein Stickstoff mehr entwickelt. Die grünliche, sehr saure Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit neutralem Bleiacetat versetzt, bis dieses in der verdünnten und mit Ammoniak versetzten Lösung keinen Niederschlag mehr hervorruft.

Dieser, im Anfang voluminös und amorph, wird bald krystallinisch und bildet dann kleine, blendend weisse Warzen, die aus feinen Nadeln bestehen. Der Niederschlag, gesammelt, gewaschen und vom Blei befreit, liefert einen sauren Syrup, der bei längerem Stehen im Vacuum bald zu einer sehr sauren, krystallinischen Masse erstarrt. Durch Lösung in wasserfreiem Essigester kann man das Rohproduct reinigen und erhält farblose, durchscheinende und glasglänzende Krystalle. Dieselben gleichen abgestumpften Rhomboëdern mit einer sehr ausgedehnten Grundfläche und eignen sich, weil an der Luft sehr zerfliesslich, wenig zu krystallographischen Messungen.

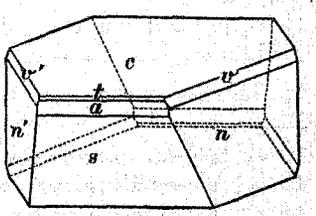
Gleichwohl ist es Hrn. Prof. E. Scacchi gelungen, an einer grossen Anzahl von mir in verschiedenen Krystallisationen gewonnener Krystallisationen Folgendes zu ermitteln:

Monoklines System: a : b : c = 0.93268 : 1 : 0.96868, $\beta = 78°\,37'$.

c = (001), a = (100), t = (201), s = (20$\bar{1}$), n = (120), v = (121).

Gefundene Combinationen:

cns, cnsv, cnsva, cnsvat.




Gefundene Zonen: [ctas], [cvn], [tnv'].

| Winkel | Berechnet | Gemessen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Mittel | No. | Grenzen |
| $ct = 001 : 201$ | 55° 18′ | 55° 08′ | 2 | 54° 48′ — 55° 28′ |
| $ca = 001 : 100$ | 78° 37′ | 78° 48′ | 2 | 78° 29′ — 79° 07′ |
| $cs' = 001 : \bar{2}01$ | * | 73° 56′ | 7 | 73° 30′ — 74° 22′ |
| $cv = 001 : 121$ | 60° 48′ | 60° 53′ | 4 | 60° 42′ — 61° 04′ |
| $vn = 121 : 120$ | 23° 46′ | 23° 32′ | 1 | — — |
| $cn = 001 : 120$ | * | 84° 34′ | 10 | 84° 08′ — 84° 42′ |
| $an = 100 : 120$ | 61° 20′ | 61° 09′ | 3 | 60° 52′ — 61° 23′ |
| $nn' = 120 : \bar{1}20$ | 57° 21′ | 57° 13′ | 6 | 57° 04′ — 57° 39′ |
| $sn = 20\bar{1} : 120$ | * | 64° 48′ | 6 | 64° 32′ — 65° 13′ |

Auf der Fläche *c* ist eine optische Auslöschung parallel zur Kante (*cs'*) zu bemerken.

Die Säure zerfliesst an der Luft in kurzer Zeit. Sie ist sehr löslich in absolutem Alkohol, Aether, Aceton, Essigester (besonders in der Wärme) und Propionester etc.; sie ist unlöslich in Benzol und in Benzin.

Mit den Alkalimetallen bildet sie sehr lösliche Salze; die Lösungen des Natriumsalzes geben keine Fällung mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Eisenchlorid, ebenso wenig mit Kupferacetat und neutralem Bleiacetat. Bei Zusatz von Ammoniak jedoch bildet sie mit letzterem sofort einen weissen voluminösen Niederschlag, der sich bald zusammenballt und in Essigsäure löslich ist. Basisches Bleiacetat und Silbernitrat fällen sofort. Der Niederschlag mit letzterem ist anfangs gelatinös und wird später krystallinisch, besonders auf Zusatz von Essigsäure, in der er wenig löslich ist. Am Licht tritt Verfärbung ein.

Aus Essigester krystallisirt, schmilzt die Säure zwischen 118 und 119°. Die wässrige Lösung zeigte sich, im Polarimeter Laurent geprüft, optisch inactiv.

$C_5H_8O_5$. Ber. C 40.54, H 5.70.
Gef. » 40.56, » 5.70.

Eine Titration mit Natronlauge lieferte folgende Werthe:

$2NaOH$. Ber. 54.05. Gef. 54.29.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in essigsaurer Lösung ergab die folgenden Zahlen:

| | | |
|---|---|---|
| Concentration . . . . . | 2.566 | 2.566 |
| Temperaturerniedrigung . . | 0.71° | 0.67° |
| Molekulargewicht. $C_5H_8O_5$. | Ber. 148. | |
| | Gef. 140, | 148.9. |

Ich möchte noch bemerken, dass man diese Methyläpfelsäure auch erhalten kann durch Entamidiren des Methylasparagins oder des Kupfersalzes desselben. Es ist sogar das Zweckmässigste, von dem Letzteren auszugehen, da die Gegenwart des Kupfers weder bei der Entamidirung, noch bei der Fällung mit Bleiacetat hinderlich wirkt.

### Bekannte Methyläpfelsäuren.

Man kennt zwei Methyläpfelsäuren:

I. α-Methyläpfelsäure oder Citramalsäure (2-Methyl-2-Butanoldisäure), $\begin{matrix} HOOC.C(OH).CH_2.COOH \\ CH_3 \end{matrix}$.

Dieselbe schmilzt bei 119° und wurde erhalten von Carius[1]) und Morawski[2]) durch Reduction von Chlorcitramalsäure; von Michael[3]), Demarçay[4]) und Morris[5]) durch Einwirkung von Cyankalium auf Acetessigester; von Bredt[6]) durch Oxydation von Isovaleriansäure.

II. β-Methyläpfelsäure (2-Methyl-3-Butanoldisäure), $HOOC.CH(CH_3).CH(OH).COOH$.

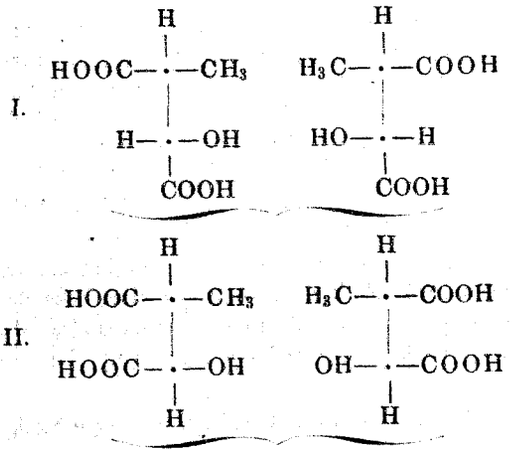
Dieselbe schmilzt bei 123° und wurde erhalten von W. Wislicenus[7]) durch Reduction von Methyloxalessigester und von Michael und Tissot[8]) durch Behandeln der Hydrochloroxycitraconsäure mit Zink.

Da es mir nicht möglich war, durch einfachen Vergleich mit den in der Literatur gefundenen Daten festzustellen, welcher dieser beiden Säuren die erhaltene Methyläpfelsäure entspricht, stellte ich mir im Verein mit meinem Assistenten Dr. R. Piccoli die von der Citraconsäure sich ableitende α-Methyläpfelsäure selbst dar. Die β-Methyläpfelsäure wurde mir von Hrn. Prof. W. Wislicenus in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt und sage ich dafür an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Ein genauer Vergleich, besonders in krystallographischer Hinsicht, war vor Allem deshalb nöthig, weil die vom Methylasparagin sich ableitende Säure keine optische Activität zeigte. Sie konnte verschieden sein von den schon beschriebenen und einer der beiden physikalisch isomeren und noch nicht bekannten β-Methyläpfelsäuren (mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen) entsprechen.

---

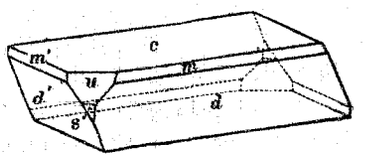
[1]) Ann. d. Chem. **129**, 160. [2]) Jahresb. Fortschr. Chem. **1878**, 721.
[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] **46**, 287. [4]) Bulletin **27**, 120.
[5]) Journ. Chem. Soc. **37**, 6. [6]) Diese Berichte **14**, 1872; **15**, 2318.
[7]) Diese Berichte **25**, 199. [8]) Journ. für prakt. Chem. [2] **46**, 294.




β-Methyläpfelsäure (W. Wislicenus).

Diese Säure wurde von mir wiederholt aus wasserfreiem Essigester umkrystallisirt, und erhielt ich schliesslich einzelne Krystalle von ziemlicher Grösse, die sich zur Winkelmessung eigneten. Die Krystalle schmelzen bei 121—122° und sind an der Luft etwas zerfliesslich, doch weniger als die Krystalle der aus Methylasparagin erhaltenen Säure.

Monoklines System:
a : b : c = 1.67091 : 1 : 1.67391,
β = 89° 40'.
c = (001), u = (201), s = (20$\bar{1}$),
m = (110), d = (11$\bar{1}$).
Beobachtete Combinationen:
cd, cdm, cdmsu.
Beobachtete Zonen: [cus], [m'sd].




| Winkel | Berechnet | Gemessen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Mittel | No. | Grenzen |
| c'd = 00$\bar{1}$ : 11$\bar{1}$ | * | 63° 23' | 4 | 63° 13' — 63° 49' |
| dm = 11$\bar{1}$ : 110 | 26° 57' | 26° 58' | 3 | 26° 39' — 27° 14' |
| cm = 001 : 110 | * | 89° 40' | 5 | 89° 16' — 90° 02' |
| cu = 001 : 201 | 63° 13' | 63° 36' | 1 | — — |
| mm'' = 110 : $\bar{1}$10 | * | 61° 48' | 4 | 61° 06' — 61° 59' |
| dd'' = 11$\bar{1}$ : $\bar{1}$11 | 79° 48' | 79° 22' | 2 | 78° 53' — 79° 51' |
| dm'' = 11$\bar{1}$ : $\bar{1}$10 | 64° 50' | 64° 50' | 2 | 64° 01' — 65° 39' |
| um = 201 : 110 | 62° 33' | 62° 37' | 4 | 62° 33' — 62° 43' |
| sm = $\bar{2}$01 : 110 | 62° 37' | 63° 02' | 1 | — — |

Die Krystalle sind farblos, aber wenig durchsichtig. Die Fläche c ist immer vorherrschend, die Flächen d sind fast immer gekrümmt und die andern m, s, u gewöhnlich sehr klein. Von einer grossen Anzahl Krystalle konnten nur wenige Messungen erhalten werden, und auch diese stimmten wenig mit einander überein. Die berechneten Winkel und die daraus abgeleiteten Axenbeziehungen sind daher nur als annähernd zu betrachten.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel a (010). Auf der Fläche c zeigt sich beinahe regelmässig eine der optischen Axen.

Vergleicht man diese Resultate mit den bei der andern Säure (aus Methylasparagin) erhaltenen, so ist es klar, dass die Säure von Wislicenus sowohl durch das Aussehen der Krystalle, als auch durch deren optisches Verhalten verschieden ist von der von mir erhaltenen.

Es bleibt also nur noch der Vergleich mit der α-Methyläpfelsäure.

### α-Methyläpfelsäure.

Da nach meiner Beobachtung bei der Darstellung dieser Säure nach der Methode von Carius[1]) sich bisweilen andere Substanzen[2]) bilden, habe ich die Darstellungsweise etwas abgeändert.

Das Baryumsalz der Chlorcitramalsäure[3]), erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von citrakonsaurem Natrium (Citrakonsäure 50 g, Wasser 2 L.), bis Trübung eintritt und Fällen mit Baryumacetat, wurde im Vacuum (56 g) getrocknet. Man zersetzt dann den Niederschlag mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure (11.5 g berechnet für $2H_2O$), indem man zugleich erwärmt, bis vollständige Lösung eintritt.

Die eingedampfte Lösung hinterlässt ein äusserst feines Pulver (67 g) bestehend aus Chlorcitramalsäure und Baryumchlorid. Dasselbe wird mit Aether ausgezogen; nach dem Abdestilliren des Letzteren bleibt Monochlorcitramalsäure zurück:

$$HOOC.\underset{CH_3}{C(OH)}.CHCl.COOH$$

---

[1]) loc. cit.

[2]) Leitet man gasförmige Salzsäure in Alkohol, in welchem das Baryumsalz der Chlorcitramalsäure suspendirt ist, so verwandelt sich ein grosser Theil der in Freiheit gesetzten Säure in den entsprechenden Aether. Bei einer Darstellung erhielt ich nach der Reduction mit Zink und der Fällung mit Bleiacetat ein Salz, welches, nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, zum Syrup eingedampft, aus Essigester in grossen, bei 119—120° schmelzenden Krystallen krystallisirte. Dasselbe ist jedoch keine α-Methyläpfelsäure, da es im rhombischen System krystallisirt und zur Sättigung 3 Moleküle Natronlauge erfordert.

[3]) Gottlieb, Ann. d. Chem. **160**, 101.

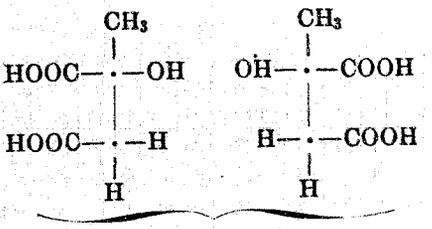
Dieselbe bildet farblose, schöne Krystalle, welche zwischen 138—140° (26 g) schmelzen. Dieselben wurden in ihrem zehnfachen Gewicht Wasser gelöst und mit granulirtem Zink (14 g) sowie mit etwas Salzsäure versetzt.

Nach drei bis vier Tagen filtrirt man und fällt nach dem Eindampfen das α-methyläpfelsaure Zink mit Alkohol. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Lösen und Fällen mit Alkohol.

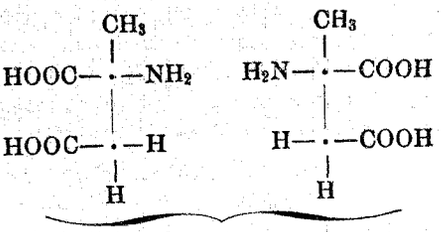
Aus diesem Salze (23.5 g) erhält man durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine wässrige Lösung von α-Methyläpfelsäure. Dieselbe erstarrt nach dem Eindampfen zur Syrupconsistenz durch leichtes Reiben zu einer krystallinischen Masse, welche, im Vacuum getrocknet (13 g) und aus Essigester umkrystallisirt, Krystalle vom Schmelzpunkt 118—119° liefert. Dieselben sind sowohl in krystallographischer wie in jeder andern Hinsicht identisch mit denen der von mir erhaltenen Methyläpfelsäure.

Damit ist unzweifelhaft nachgewiesen, dass die vom Methylasparagin oder der Methylasparaginsäure sich ableitende Säure α-Methyläpfelsäure (2-Methyl-2-Butanoldisäure) ist, und dass in Folge dessen das Methyl und die Amidogruppe an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind; sie ist also asymmetrisch.

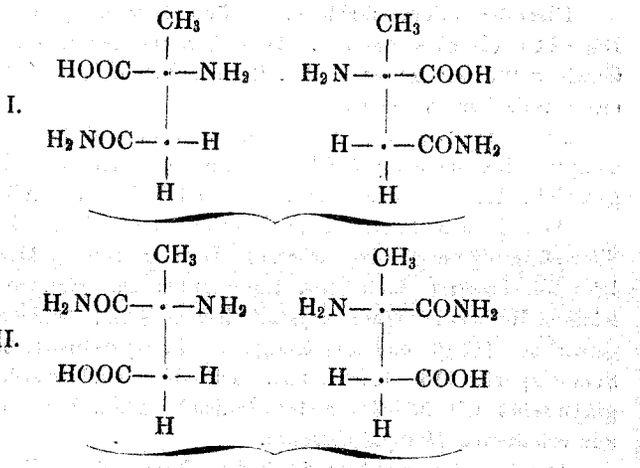
Da sie aber auch optisch inactiv ist, so kann ihre Constitution nur einem racemischen System entsprechen:



Dann muss auch die Methylasparaginsäure, aus der die α-Methyläpfelsäure erhalten wurde, folgende Formel haben:



Dem Methylasparagin, welches durch directe Vereinigung von Citraconsäureanhydrid und Ammoniak entstanden ist, kann aber dann nur eine der folgenden Formeln entsprechen:



Ich habe schon versucht festzustellen, welche dieser beiden Formeln die entsprechende ist, aber die Lösung der Frage ist nicht leicht. Versuche, die Stellung der beiden Stickstoffatome mit Hülfe von Natriumhypobromit nach der Hofmann'schen[1]) Methode zu ermitteln, haben bis jetzt wie bei dem einfachen Asparagin[2]) nur Dibromacetamid (schöne Krystalle bei 155—156° schmelzend) ergeben.

Dieses Resultat und vor Allem die Aehnlichkeit der Reaction, nach der man aus Maleïnsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid Asparagin und Methylasparagin erhält, würden eher dafür sprechen, dass die beiden Substanzen die gleiche Constitution besitzen.

Bei dem natürlich vorkommenden Asparagin stellte ich fest, dass die beiden Amidogruppen durch ein Kohlenstoffatom getrennt sind[3]), und es wäre nicht unwahrscheinlich, dass diese auch im Methylasparagin dieselbe Stellung einnehmen und Letzterem deshalb die Formel I zuzusprechen wäre. Jedenfalls aber müssen diese Vermuthungen noch durch Versuche bewiesen werden.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass von den Amidoderivaten mit 5 Kohlenstoffatomen, welche mit den hier beschriebenen Analogie zeigen, noch bekannt sind: Glutaminsäure (Amidoglutarsäure), $HOOC.CH(NH_2).CH_2.CH_2.COOH$, welche aus Caseïn und Mucedin dargestellt wurde und in drei stereoisomeren Formen auftritt, sowie das entsprechende Monamid oder Glutamin, $NH_2.CO.C_3H_5(NH_2).COOH$, das sich zugleich mit Asparagin in den Pflanzen so häufig findet.

---

[1]) Diese Berichte **14**, 2725; **15**, 407, 752, 762; **17**, 1406; **18**, 2737; **19**, 1822.

[2]) Guareschi, Azione degli alogeni sull'asparagina. Gazz. Chim. 6, 375.

[3]) Gazz. Chim. 18, 457.

Allerdings sind in diesen Verbindungen die Kohlenstoffatome gradlinig angeordnet und nicht verzweigt, wie in den Abkömmlingen des Citraconsäureanhydrids. Gleichwohl wäre es vielleicht nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob auch die Letzteren durch Zersetzung der Albuminoïde erhalten werden können, oder ob sie nach Analogie der Polyasparaginsäureanhydride mit Harnstoff stickstoffhaltige Producte liefern, welche ähnliche Reactionen zeigen wie die Proteïne.

Neapel, Mai 1898. Universität.

---

## 348. A. Hantzsch: Ueber Additionsproducte von Diazoniumhaloïden mit Phenolen und Essigsäure.

(Eingegangen am 3. August.)

Bei der von mir nachgewiesenen weitgehenden Uebereinstimmung zwischen Diazoniumsalzen einerseits und Ammonium- bezw. Alkali-Salzen andererseits ist ein Unterschied zwischen diesen Salzreihen bemerkenswerth: wie ich schon längst beobachtete, lösen sich gewisse Diazoniumsalze in Eisessig und Phenol so leicht, dass beispielsweise gewöhnliches Diazoniumchlorid schon mit geringen Mengen Eisessig zu einer syrupdicken Flüssigkeit zerfliesst und dass sich beim Zusammenreiben mit Phenol die beiden Componenten ebenfalls zu einem zähen Liquidum verflüssigen. Bei näherer Verfolgung dieser Erscheinungen hat sich Folgendes ergeben: Aus den Lösungen verschiedener Diazoniumsalze in Phenol und Eisessig erhält man (meist durch Ausfällen mit Benzol, nicht mit Aether) Additionsproducte von den Formeln

$$R \cdot N_2(Cl, Br) + 2\,C_6H_5 \cdot OH \text{ (gelb)}$$

$$\text{bezw. } R \cdot N_2(Cl, Br) + 1\,C_2H_4O_2 \text{ (weiss);}$$

dieselben sind aber von sehr lockerer Natur, denn sie werden nicht nur durch Wasser und Alkohol, sondern sogar schon durch Aether in zurückbleibendes Diazoniumsalz und in Lösung gehendes Phenol bezw. Eisessig zersetzt, weshalb auch Aether aus derartigen Phenol- oder Eisessig-Lösungen direct die unveränderten Salze wieder ausfällt. Derartige Additionsproducte konnten aus gewöhnlichen Diazoniumsalzen und auch aus den methylirten (Toluol- und Pseudocumol-) Diazoniumhaloïden bisher allerdings nicht in fester Form erhalten werden, wohl aber aus halogenisirten Diazoniumsalzen, namentlich aus *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazoniumsalzen. Weiter bilden die Diazoniumhaloïde (Chloride und Bromide) besonders leicht derartige Additionsproducte, Diazoniumnitrate schwieriger und Diazoniumsulfate

(von denen allerdings bisher nur saure, nicht neutrale Salze bekannt sind) anscheinend garnicht. Erwähnenswerth ist auch, dass die normalen Syndiazocyanide sich auch hierin nicht wie die Diazoniumhaloïde verhalten, also keine Additionsproducte bilden, sondern höchstens zu den Antidiazocyaniden isomerisirt werden — wieder ein Zeichen dafür, dass die normalen Diazocyanide eben keine Diazoniumcyanide, sondern vielmehr Syndiazocyanide sind.

Analoge Ameisensäure-Additionsproducte scheinen zwar zu bestehen, konnten aber nicht in fester Form isolirt werden. Dagegen sind Additionsproducte mit Homologen des Phenols, namentlich mit Kresolen, isolirbar. Nur die bereits an sich sehr leicht direct kuppelnden Phenole, wie Resorcin und β-Naphtol, geben auch unter diesen Bedingungen statt der Additionsproducte direct Azofarbstoffe. Eine Rothfärbung beim Zusammenreiben mit Diazoniumhaloïden geben freilich auch die meisten anderen Phenole; allein dieselbe verschwindet sowohl beim Erstarren zu den gelben Additionsproducten, als auch durch Zusatz von Wasser, wobei eine fast farblose Lösung entsteht; alles das beweist, dass diese Rothfärbung nicht etwa auf die Bildung geringer Mengen von Azofarbstoffen zurückzuführen ist. Letztere scheiden sich, je nach der Kuppelungsfähigkeit der beiden Componenten, erst nach kürzerer oder längerer Zeit aus der wässrigen Lösung, manchmal auch garnicht ab. Die gelben Phenoladditionsproducte sind durchweg beständiger, als die Eisessigadditionsproducte, die sämmtlich ziemlich rasch auch im festen trocknen Zustande Essigsäure abgeben.

Mit Acetessigester oder Malonsäureester sind keine Additionsproducte darstellbar; jedoch sind manche Diazoniumchloride in diesen Estern etwas löslich.

### *A. Phenol-Additionsproducte.*

Gewöhnliches wasserfreies Diazoniumchlorid und Diazoniumbromid verflüssigen sich zwar mit reichlich 2 Mol. krystallisirtem Phenol zu einem rothgelben Oel; dasselbe war jedoch auch auf die sogleich beim *p*-Bromsalz zu beschreibende Weise nicht zum Erstarren zu bringen, und zersetzte sich auch ziemlich rasch.

*p*-Bromdiazoniumchlorid-Phenolat,
$BrC_6H_4 . N_2 . Cl + 2C_6H_5 . OH$.

Reibt man die beiden Componenten, am zweckmässigsten in dem durch die Formel ausgedrückten Mengenverhältniss zusammen, so verflüssigt sich das Gemisch zuerst unter Rothfärbung, um hierauf rasch zu einer gelben, trocknen Masse zu erstarren. Schön krystallisirt erhält man das Additionsproduct folgendermaassen:

In einer Mischung von 2.5 g Phenol mit 5 g Benzol wird 1 g Bromdiazoniumchlorid unter Umrühren gelöst. Durch Zusatz

von Petroläther fällt das Additionsproduct anfangs meist als röthliches Oel aus, das jedoch rasch zu gelben Nadeln erstarrt, namentlich wenn man nach Abgiessen der Mutterlauge nochmals Benzol hinzufügt und dann wieder mit Petroläther auswäscht. Die schönen gelben Nadeln lassen sich im Exsiccator leicht trocknen und gewichtsconstant gewinnen und tagelang bei Abschluss von Feuchtigkeit unverändert aufbewahren.

$BrC_6H_4 . N_2 . Cl + 2C_6H_5 . OH$. Ber. Cl 8.70, N 6.87, Br 17.70.
Gef. » 8.10, » 6.82, » 17.59.

Das Additionsproduct schmilzt bei 83—85° unter Zersetzung, wird von Wasser unter Spaltung in seine Componenten mit schwach gelber Farbe gelöst, und sogar bereits durch Aether in zurückbleibendes weisses Bromdiazoniumchlorid und in Lösung gehendes Phenol gespalten. In reinem Benzol ist es nicht löslich, wohl aber in einem Gemisch von Benzol und Phenol, und zwar mit röthlicher Farbe.

*p*-Bromdiazoniumnitrat-Phenolat entsteht unter ähnlichen Bedingungen, bildet ebenfalls gelbe Nadeln, schmilzt zwischen 55° und 60° unter lebhafter Zersetzung, ist aber viel weniger beständig und nur kurze Zeit im Exsiccator haltbar, weshalb von der Analyse abgesehen wurde.

*p*-Toluoldiazoniumchlorid- und Pseudocumoldiazoniumchlorid-Phenolat konnten nicht fest erhalten werden. Oelig blieben auch die Additionsproducte der bisher erwähnten Diazoniumsalze mit Kresol und Thymol. Resorcin und die Naphtole kuppelten unter allen Umständen sehr rasch. Dagegen ist in fester Form isolirbar

Tribromdiazoniumbromid-Phenolat,
$Br_3C_6H_2 . N_2 . Br + 2C_6H_5 . OH$.

Tribromdiazoniumbromid löst sich schwerer, als die anderen Diazoniumsalze in einem Gemisch von Phenol und Benzol zu einer intensiv carminrothen Flüssigkeit, aus der sich durch successive Behandlung mit Ligroïn und Benzol das Additionsproduct in Gestalt gelber Nadeln isoliren lässt. Dasselbe ist erheblich zersetzlicher, als das des Monobromsalzes, denn es löst sich schon unmittelbar nach der Bereitung nicht völlig klar in Wasser und zersetzt sich beim Aufbewahren ziemlich rasch. Die Analyse stimmte deshalb nur annähernd; statt der berechneten Menge ionisirbaren Broms (13.1 pCt.) wurden 14.1 pCt. gefunden.

*B. Eisessig-Additionsproducte.*

Eisessig-*p*-Bromdiazoniumchlorid,
$BrC_6H_4 . N_2 . Cl + C_2H_4O_2$.

Man löst bei gewöhnlicher Temperatur 1 g Bromdiazoniumchlorid in reichlich 1 g wasserfreiem Eisessig; durch Zusatz von Benzol fällt

das Additionsproduct anfangs meist ölig aus; es erstarrt um so rascher, je weniger Eisessig im Ueberschuss vorhanden war. Die fest gewordene Masse wird mit Benzol ausgewaschen und etwa 10 Minuten lang über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Dieses Additionsproduct krystallisirt stets in weissen Nadeln, das ursprüngliche Chlorid stets in Blättchen. Bei den von Präparaten verschiedener Herkunft stammenden Analysen wurde in der wässrigen Lösung des Additionsproductes das ionisirbare Halogen nach Volhard, und die Essigsäure durch Titriren mit Natronlauge auf den neutralen Punkt bestimmt, der sich auch bei Abwesenheit eines Indicators scharf durch Gelbwerden der vorher farblosen Flüssigkeit anzeigte.

$BrC_6H_4 . N_2 . Cl, C_2H_4O_2$. Ber. Cl 12.7, $C_2H_4O_2$ 21.4.
Gef. » 12.5, 12.8, » 20.2, 20.1.

Der geringe Mindergehalt an Essigsäure ist darauf zurückzuführen, dass das Product vom Augenblicke des Trockenwerdens an langsam Essigsäure verliert, und dem entsprechend im Exsiccator andauernd an Gewicht abnimmt.

Eisessig-Bromdiazoniumbromid, $BrC_6H_4 . N_2 . Br + C_2H_4O_2$, ist wohl am leichtesten darzustellen; denn wenn man 1 g Bromdiazoniumbromid in reichlich 1.2 g Eisessig unter gelindem Erwärmen löst, krystallisirt es beim Erkalten in langen weissen Nadeln, die rasch mit Benzol und Petroläther abzuwaschen und im Exsiccator kurze Zeit zu trocknen sind. Zersetzt sich zwischen 85 und 90°.

$BrC_6H_4 . N_2 . Br, C_2H_4O_2$. Ber. Ion. Br 24.7, $C_2H_4O_2$ 18.5.
Gef. » » 25.0, 24.7, » 18.0, 17.5.

Auch dieses Additionsproduct verliert leicht seinen Eisessig. Ein etwa sechs Tage im Exsiccator aufbewahrtes Präparat war fast gewichtsconstant geworden, reagirte neutral und war fast reines Bromdiazoniumbromid. (Ber. Br 30.3 pCt., gef. Br 30.1 pCt.) Auffallend ist hierbei, dass das an sich im festen Zustande so leicht in Dibrombenzol übergehende Bromdiazoniumbromid vor dieser Zersetzung so lange geschützt bleibt, als es noch Eisessig enthält.

Bromdiazoniumnitrat löst sich zwar in Eisessig auch leicht, scheidet jedoch auch durch Zusatz von Benzol kein festes Additionsproduct ab, sondern zersetzt sich rasch unter Gasentwickelung. Auch die Producte aus methylirten Diazoniumchloriden waren nur als ölige Fällungen zu erhalten.

Tribromdiazoniumbromid giebt überhaupt keine Eisessig-Verbindung; das Salz löst sich in der Säure nur schwer auf, und entwickelt alsdann leicht Stickstoff. Auch aus der leichter erhältlichen Lösung des Salzes in wasserfreier Ameisensäure fällt es durch Benzol unverändert heraus.

## Kryoskopisches Verhalten von Diazoniumsalzen in Eisessig.

Nach Isolirung der festen Eisessig-Additionsproducte lasse ich einige schon vor 2 Jahren von Dr. H. Ley ausgeführte Versuche über den Molekularzustand des gewöhnlichen Diazoniumchlorids in wasserfreiem Eisessig folgen, der durch wiederholtes Ausfrieren vom Schmp. 16.6° erhalten worden war:

| | Conc. | $\Delta$ | Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|
| Versuch 1. | 0.2676 | 0.053 | 176 |
| » 2. | 0.5567 | 0.113 | 191 |
| » 3. | 0.5399 | 0.112 | 187 |
| | 1.533 | 0.250 | 238 |
| | 1.953 | 0.302 | 251 |

Das Molekulargewicht von $C_6H_5N_2Cl$ beträgt 140.5. Wie man sieht, wird dieser Werth schon bei kleinen Concentrationen erheblich überschritten und nähert sich bereits in einer etwa 2-procentigen Lösung seinem Duplum. Dieses Anwachsen könnte freilich theilweise auch davon herrühren, dass nicht reiner Eisessig, sondern das Additionsproduct ausfriert. Allein ein ganz ähnliches Verhalten zeigt, wie von H. Ley bereits publicirt worden ist[1]), Lithiumchlorid in Eisessig. Denn die Molekulargewichte dieses Salzes erheben sich ebenfalls von vornherein über den einfachen Werth von 42.5 und nähern sich, obgleich etwas langsamer, dem doppelten Werthe.

Somit sind Diazoniumhaloïde in Eisessig höchst wahrscheinlich schon bei geringer Concentration bimolekular, wieder in Analogie mit Alkalihaloïden.

Molekulargewichtsbestimmungen der Diazoniumhaloïde in Phenollösung waren nicht ausführbar, da sich bei der hohen Erstarrungstemperatur des Phenols stets Salzsäure entwickelte.

Schliesslich sei aber noch darauf aufmerksam gemacht, dass bei Anwendung nicht wasserfreien Eisessigs durch Eintragen von Diazoniumchlorid eine Erhöhung des Gefrierpunktes eintritt. (Gefrierpunkt des Eisessigs 4.366, nach dem Lösen von 0.222 g in 25 ccm 4.416.) Ganz analog verhielt sich Trimethylphenylammoniumchlorid; 0.088 ccm $C_6H_5N(CH_3)_3Cl$ bewirkten eine Erhöhung des Gefrierpunktes um 0.024°.

Vielleicht, dass diese eigenthümlichen Erscheinungen von Forschern, wie Carrara, die sich mit Untersuchung des Zustandes von Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln beschäftigen, genauer verfolgt werden.

Für die Ausführung der obigen Versuche statte ich Hrn. Dr. M. Schmiedel meinen besten Dank ab.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 83.

## 349. A. Hantzsch und W. Hilland: Ueber die Alkylirung des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 3. August.)

Die Einwirkung von Alkyljodiden auf Hydroxylamin ist von uns schon seit geraumer Zeit deshalb genau untersucht worden, weil wir vermittelst derselben auf bequeme Weise zum Monomethylhydroxylamin und sodann zu dessen Nitrosoderivat zu gelangen hofften. Dieses Methylnitrosohydroxylamin hätte als Methylisonitramin mit der von Frankland vor Jahren aus Zinkmethyl und Stickoxyd erhaltenen »Dinitromethylsäure« identificirt und mit dem isomeren Methylnitramin verglichen werden sollen. Allein trotz vieler Bemühungen blieb bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydroxylamin die Methylirung niemals bei dem Monomethylderivat stehen, sondern führte, wenigstens scheinbar, sofort zu einem Trimethylderivat, wie dies inzwischen auch Dunstan und Goulding[1]) gegenüber Lobry de Bruyn[2]) constatirt hatten, als wir etwa gleichzeitig zu demselben Resultat gelangt waren. Es entsteht also als einzig fassbares Reactionsproduct Trimethyloxyammoniumjodid:

$$3\,NH_3O + 3\,CH_3J = N(CH_3)_3(OH).J + 2\,NH_3(OH).J.$$

Ueber die Salze und überhaupt über das Verhalten dieses »Trimethylhydroxylamins« haben die Genannten keine genauen Angaben gemacht. Wir lassen deshalb unsere Versuche, die wir schon vor Erscheinen der citirten Abhandlungen fast vollendet hatten, und die zugleich die Constitution des Körpers eindeutig ergeben haben, hiermit folgen; dies geschieht auch mit Rücksicht auf die kürzlich erschienene Arbeit Wolffenstein's[3]) über das Aethylpiperidinoxyd, da dieses Oxydationsproduct des Aethylpiperidins und unser Trimethylhydroxylamin einander viel näher stehen, als es in Anbetracht der ganz abweichenden Entstehungsart den Anschein haben könnte.

Aus dem primär erhaltenen Jodid lassen sich verschiedene andere, meist gut krystallisirende Salze dieses »Trimethylhydroxylamins« darstellen. Allein die freie Base ist sehr unbeständig; sie ist vor Allem sehr leicht reducirbar zu Trimethylamin. Daraus folgt, dass die obigen Salze in der That Trimethyloxyammoniumsalze, $\overset{(CH_3)_3}{HO}\!>\!N.X$, und nicht Salze eines echten Trimethylhydroxylamins, $(CH_3)_2.N(OCH_3).HX$, sind. Die freie Base wäre also im Hydratzustande Trimethyloxyammoniumhydrat, $\overset{(CH_3)_3}{HO}\!>\!N.OH$, und im Anhydridzustande Trimethylaminoxyd, $(CH_3)_3N:O$. Das Hydroxylamin reagirt also

[1]) Journ. Chem. Soc. 69, 839.

[2]) Rec. trav. chim. 13, 46 und 15, 185.

[3]) Diese Berichte 31, 1553.

bei der Alkylirung im Sinne seiner tautomeren Nebenform $H_3N:O$, was jedoch nur selbstverständlich erscheint, wenn man bedenkt, dass bei Einwirkung von Jodmethyl auf Hydroxylamin in dem Jodmethyladditionsproducte sofort der Typus des Oxyammoniumjodids auftreten muss, in welchem natürlich unter den Reactionsbedingungen nur die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt werden.

Die freie Base konnte weder im Hydratzustande, noch im Anhydridzustande als Trimethylaminoxyd:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3\\HO\end{matrix}\!\!>\!N.OH \rightarrow (CH_3)_3N:O + H_2O,$$

isolirt werden. Als Letzteres würde sie das erste Glied der Trialkylaminoxyde dargestellt haben, von denen bis vor Kurzem nur das von Bewad[1]) aus Nitroäthan und Zinkäthyl dargestellte Triäthylaminoxyd bekannt war:

$$C_2H_5.NO_2 + (C_2H_5)_2Zn = ZnO + (C_2H_5)_3NO,$$

und von denen das Aethylpiperidinoxyd Wolffenstein's wohl als höheres Homologes erscheinen dürfte.

Die wässrige Lösung des Trimethyloxyammoniumoxyds, die stark alkalisch reagirt und Kohlensäure anzieht, ist vor allem in Folge ihres sehr starken Reductionsvermögens unbeständig. Sie reducirt nicht nur ammoniakalische Silber- und Kupfer-Lösung, sondern beispielsweise sogar feste Silberhaloïde, und scheidet aus Jodkalium-Essigsäure rasch Jod ab. Hierbei entsteht in allen Fällen Trimethylamin. Allein die Bildung dieser letzteren Base aus »Trimethylaminoxyd« erfolgt nicht nur bei Anwesenheit eines oxydirbaren Körpers, also nicht nur gemäss der Gleichung:

$$(CH_3)_3NO + R = RO + (CH_3)_3N,$$

sondern auch schon bei Abwesenheit eines solchen, z. B. durch Alkalien bei höherer Temperatur; hier jedenfalls, weil durch die Hydroxylionen das Trimethyloxyammoniumhydrat aus dem Ionenzustande grossentheils in den undissociirten Zustand zurückgedrängt wird und sich alsdann nach Art aller Ammoniumhydrate leicht intramolekular verändert[2]). Diese Veränderung lässt sich zwar in diesem Falle am einfachsten auf Abspaltung von Sauerstoff zurückführen, ähnlich wie dies Wolffenstein beim Uebergange von Aethylpiperidinoxyd in Aethylpiperidin beobachtete. Allein da diese Reaction auch bei Berührung der Lösung der Base mit Silberoxyd erfolgt,

[1]) Diese Berichte 21, Ref. 479.

[2]) Man vergleiche die von Davidson und mir kürzlich nachgewiesene Umwandlung von (undissociirtem) Diazoniumhydrat in Syndiazoverbindungen (diese Berichte 31, 1602).

und da ihr oben charakterisirtes Verhalten überhaupt an das des Wasserstoffsuperoxyds erinnert, könnte man auch annehmen, dass das Trimethyloxyammoniumhydrat in Trimethylamin und Wasserstoffperoxyd zerfallen könne:

$$\begin{matrix}(CH_3)_3\\HO\end{matrix}\!\!>\!N\,.\,OH = (CH_3)_3N + H_2O_2.$$

Ob diese Reaction auch umkehrbar und damit die Base auch durch Oxydation des Trimethylamins mit Wasserstoffsuperoxyd zu gewinnen sei, haben wir mit Rücksicht auf Wolffenstein's analoge Arbeiten in der Piperidinreihe nicht untersucht.

Zur Identificirung der »Trialkylhydroxylamine« mit den »Trialkylaminoxyden« (aus Nitroäthanen und Zinkalkylen) haben wir zunächst das Bewad'sche Triäthylaminoxyd aus Nitroäthan und Zinkäthyl wenigstens in wässriger Lösung dargestellt und mit der Lösung des Trimethyloxyammoniumhydrats verglichen, wobei thatsächlich im Wesentlichen dieselben Reactionen auftraten. Jedoch ist die Triäthylbase entschieden beständiger, wie sie denn auch nach Bewad in reinem Zustande erhältlich sein soll. Zweifelhafter erscheint uns jedoch die Angabe, dass Triäthylaminoxyd unzersetzt destillire, schon mit Rücksicht auf Wolffenstein's Beobachtung, dass Aethylpiperidinoxyd hierbei in Sauerstoff und die tertiäre Base zerfällt.

Einen directen Identitätsbeweis hofften wir am einfachsten durch die Darstellung dieses Bewad'schen Triäthylaminoxyds aus Hydroxylamin zu erbringen und haben deshalb auch die Reaction zwischen Jodäthyl und Hydroxylamin nochmals untersucht, die von den oben genannten Autoren ebenfalls bereits flüchtig studirt wurde. Merkwürdiger Weise fanden wir aber hier die Annahme von Lobry de Bruyn sowie von Dunstan und Goulding, dass hierbei, analog der Bildung von Trimethylhydroxylamin, Triäthylhydroxylamin entstehe, nicht bestätigt. Wir erhielten vielmehr trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen stets nur Aethylhydroxylamin, $C_2H_5\,.\,NH\,.\,OH$, von welcher bisher äusserst dürftig bekannten Base[1]) wir wenigstens das jodwasserstoffsaure Salz im festen Zustande isoliren konnten.

Da somit aus Hydroxylamin und Jodäthyl nicht Triäthyloxyammoniumjodid bezw. Triäthylaminoxyd zu gewinnen war, so wurde schliesslich noch versucht, aus Zinkmethyl und Nitromethan Trimethylaminoxyd herzustellen bezw. dessen Salze mit den Trimethyloxyammoniumsalzen zu identificiren. Allein bei diesem, allerdings nur zweimal unternommenem Versuche wurde unter den in der Aethylreihe erfolgreichen Bedingungen überhaupt keine reducirend wirkende Base gewonnen. Es ist freilich sehr wahrscheinlich, dass die viel unbe-

[1]) Behrend, Ann. d. Chem. 257, 239.

ständigere Trimethylbase unter den Versuchsbedingungen, namentlich bei ihrer oxydirenden Wirkung durch Abgabe von Sauerstoff an das Zinkalkyl, noch viel leichter in Trialkylamin übergeführt werden wird, als die Triäthylbase, die übrigens auch nur in sehr geringer Menge erhalten wurde.

Es ist somit noch nicht direct bewiesen, wenngleich höchst wahrscheinlich, dass die durch Alkylirung des Hydroxylamins erhältlichen Trialkyloxyammoniumhydrate und die aus Nitroäthanen und Zinkalkylen entstehenden Trialkylaminoxyde nur verschiedene Repräsentanten ein und derselben Körperklasse sind.

Schliesslich mag darauf aufmerksam gemacht werden, dass das kürzlich von Harries und Haga [1]) aus Hydrazin und Jodmethyl erhaltene Trimethylazoniumhydrat, $\overset{(CH_3)_3}{NH_2}>N.OH$, das besser wohl als Trimethylamidoammoniumhydrat zu bezeichnen wäre, als echtes quaternäres Ammoniumhydrat weitaus beständiger ist, als das nicht isolirbare Trimethyloxyammoniumhydrat, $\overset{(CH_3)_3}{HO}>N.OH$.

---

## Experimentelles.

Trimethyloxyammoniumjodid, $\overset{(CH_3)_3}{HO}>N.J(+\,{}^1/_2\,H_2O)$,

ist von Lobry de Bruyn durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine wässrige Lösung von Hydroxylamin erhalten worden, jedoch in sehr schlechter Ausbeute. Letztere wird wesentlich besser durch Arbeiten in methylalkoholischer Lösung. Unabhängig von Dunstan und Goulding haben wir gleichzeitig fast genau dieselben Versuchsbedingungen als vortheilhaft gefunden:

10 g salzsaures Hydroxylamin werden in absolutem Alkohol gelöst, das durch Zusatz der berechneten Menge Natriummethylat grösstentheils gefällte Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat nach Zusatz von 20 g Jodmethyl (reichlich 3 Moleküle) am Rückflusskühler erhitzt, bis die ursprünglich farblose Lösung sich durch Jodabscheidung zu bräunen beginnt, was nach ungefähr einer halben Stunde der Fall ist. In der alkoholischen Lösung ist alsdann noch etwas Chlornatrium und ausser Trimethyloxyammoniumjodid noch jodwasserstoffsaures Hydroxylamin enthalten.

Beim fractionirten Krystallisiren scheidet sich zuerst Chlornatrium ab, dann statt des anscheinend in fester Form nicht existenzfähigen, oder wenigstens nicht bekannten, neutralen, jodwasserstoffsauren Hydroxylamins, die in Blättchen krystallisirenden basischen Salze

[1]) Diese Berichte 31, 56.

$(NH_2.OH)_3HJ$ und $(NH_2.OH)_2HJ$; zuletzt krystallisirt das Trimethyloxyammoniumjodid in farblosen Prismen, die von den Blättern der basischen Salze ohne weiteres unterschieden werden können und nöthigenfalls nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute an reinem Salz betrug durchschnittlich etwa 5 g, d. i. etwa 25 pCt. der Theorie.

Zu Folge der häufig wiederholten Analyse enthielt auch das exsiccatortrockne Salz stets $^1/_2$ Mol. Wasser:

$(CH_3)_3N(OH), HJ, {}^1/_2H_2O$. Ber. C 17.0, H 4.7, J 60.0.
Gef. » 17.0, » 4.6, » 60.0, 59.9, 59.9.

Ob Dunstan und Goulding auch $^1/_2$ Molekül Wasser gefunden haben, steht dahin, weil dieselben überhaupt keine Analyse des Salzes mittheilen.

Trimethyloxyammoniumjodid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; es zeigt saure Reaction auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und schmilzt bei 130° unter Zersetzung. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich allmählich unter Jodabscheidung sowohl beim Stehen an der Luft, als auch bei Luftabschluss, sodass man es am besten in alkoholischer Lösung aufbewahrt, die im Gegensatz zur allmählich sich zersetzenden wässrigen völlig haltbar ist.

Wie schon im allgemeinen Theil bemerkt, wurde auch bei Anwendung von weniger, als 3 Molekülen Jodmethyl nie ein niedriger methylirtes Hydroxylaminsalz erhalten; es blieb in diesen Fällen, wie zahlreiche Versuche ergaben, einfach eine entsprechende Menge Hydroxylamin unverändert, aber das entstandene organische Salz war zu Folge sehr vieler Jodtitrationen, die hier nicht angeführt werden sollen, stets das der Trimethylbase. Immerhin wäre es nicht unmöglich, dass kleine Mengen niedriger methylirter Hydroxylamine in der Mutterlauge enthalten sein könnten.

Trimethyloxyammoniumchlorid, $\overset{(CH_3)_3}{HO}\!>\!N.Cl$.

Die wässrige Lösung des Jodids wird so lange mit Chlorsilber digerirt, bis kein Jod in der Flüssigkeit mehr nachzuweisen ist; sodann wird das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich das Trimethyloxyammoniumchlorid in weissen Nadeln ab, die bei 218° schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur zersetzen.

$(CH_3)_3N(OH).Cl$. Ber. Cl 31.8. Gef. Cl 31.7.

Das salzsaure Salz zeigt alle beim jodwasserstoffsauren Salze beschriebenen Eigenschaften, zeichnet sich aber vor jenem durch völlige Haltbarkeit aus.

Trimethyloxyammonium-Chloroplatinat,
$[(CH_3)_3N(OH)Cl]_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz in rhomboëderähnlichen Krystallen ab, die bei 215—216° unter Zersetzung schmelzen. Es ist luftbeständig, verliert aber im Exsiccator leicht sein Krystallwasser.

Ber. $H_2O$ 6.1, Pt 34.8.
Gef. » 6.3, » 34.8.

Das Pikrat scheidet sich beim Versetzen der wässrigen Lösung von Trimethyloxyammoniumchlorid mit einer wässrigen concentrirten Lösung von Pikrinsäure in schön ausgebildeten, intensiv gelb gefärbten Nadeln vom Zersetzungspunkt 197—198° ab.

Das neutrale Sulfat konnte nicht fest erhalten werden. Wenigstens wurde nach Digeriren der wässrigen Lösung des Jodids mit Silbersulfat bis zum Verschwinden der Jodreaction und Abdampfen des Filtrats von Jodsilber auf dem Wasserbade und im Vacuum nur eine nicht krystallisirende, dickflüssige Masse erhalten. Dagegen eignet sich die direct erhaltene Lösung des Sulfates am besten zur Herstellung des gut krystallisirenden

Carbonates.

Man digerirt die Sulfatlösung mit überschüssigem Baryumcarbonat und erhält nach Entfernen des Baryumsulfates durch Verdunsten im Vacuum aus der concentrirten Lösung sehr schöne, farblose, durchsichtige Tafeln, die zu Folge aller Eigenschaften Trimethyloxyammoniumcarbonat sind, alkalisch reagiren, an der Luft zuerst Wasser anziehen und dann zerfliessen.

Dagegen missglückte ein Versuch, das Carbonat durch Digeriren der wässrigen Lösung von Trimethyloxyammoniumjodid mit Silbercarbonat darzustellen, da das entstandene Jodsilber fast augenblicklich reducirt und das Carbonat unter Auftreten von Trimethylamin zersetzt wurde.

Das freie Trimethylaminoxyd konnte nur in wässriger Lösung, d. i. wohl als Trimethyloxyammoniumhydrat, und zwar durch vorsichtiges Digeriren von frisch gefälltem Silberoxyd mit Trimethyloxyammoniumjodid mindestens bei 0°, zweckmässiger im Kältegemisch, bis zum Verschwinden der Jodreaction und durch rasches Abfiltriren vom gebildeten Jodsilber erhalten werden. Arbeitet man langsamer und lässt namentlich das Jodsilber mit der Base einige Zeit in Berührung, so zersetzt sich letztere unter Auftreten des Geruches nach Trimethylamin, während das Jodsilber reducirt wird. In

Aether ist die freie Base nicht löslich, da sich aus dem ätherischen Extract durch Behandeln mit Salzsäure kein Chlorhydrat gewinnen liess.

Die Lösung des Trimethylaminoxydes reagirt stark alkalisch, muss also wenigstens theilweise in die Ionen $N<^{(CH_3)_3}_{OH}$ und OH gespalten sein; sie zieht so energisch Kohlensäure aus der Luft an, dass beim Eindampfen selbst im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur stets nur die prismatischen Krystalle des Carbonates erhalten wurden. Schickt man durch die Lösung der freien Base einen Dampfstrom, so zeigt das Destillat anfangs noch geringe, bald aber verschwindende Reductionskraft, während gleichzeitig ein heftiger Geruch nach Trimethylamin sich bemerkbar macht. Die Base ist also nur in sehr kleinen Mengen unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig. Immerhin dürfte aus dieser Thatsache gefolgert werden können, dass sie, bei der Nichtflüchtigkeit aller quaternären Basen, nicht in Form des Oxyammoniumhydrats, sondern als das anhydrische Aminoxyd mit Wasserdampf übergeht.

Die Lösung der Base wirkt weit energischer reducirend, als ihre Salze. Augenblicklich wird aus Silbersalzen Silber, aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul, fast augenblicklich aus Jodkaliumlösung Jod abgeschieden. Da hierbei zugleich Trimethylamingeruch auftritt, so scheint die Reaction auf einer gegenseitigen Reduction, ähnlich der Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd, zu beruhen; die Wirkung auf Silbersalze dürfte also darstellbar sein durch die Gleichung:

$$(CH_3)_3N:O + Ag_2O = N(CH_3)_3 + 2Ag + O_2.$$

Aber auch durch Zusatz von Alkalien zur wässrigen Lösung tritt fast augenblicklich in der an sich geruchlosen Lösung Trimethylamingeruch auf. Hiernach scheint das Trimethyloxyammoniumhydrat nur in völlig ionisirtem Zustande, also in Form der Ionen $N<^{(CH_3)_3}_{OH}$ und OH beständig zu sein, aber in dem Maasse, als es, z. B. durch die Hydroxylionen der Alkalien, in den nicht ionisirten Zustand $\left(N<^{(CH_3)_3}_{OH}\right)OH$ zurückgedrängt wird, in dieser Form entweder sich zu Trimethylaminoxyd zu anhydrisiren, oder sich in Trimethylamin und Wasserstoffsuperoxyd (bezw. nascirenden Sauerstoff) zu zersetzen.

Trimethylamin als Reductionsproduct des Trimethylhydroxylamins entsteht am besten durch Behandeln einer alkalisch gemachten Lösung des Trimethyloxyammoniumjodids mit Zinkstaub, wobei sofort unter lebhafter Erwärmung der bekannte Amingeruch

auftritt. Nach vollendeter Reaction wird mit Dampf behandelt; aus dem mit Salzsäure abgedampften Destillat erhält man durch überschüssiges Platinchlorid die bekannten, regulären, orangefarbenen Krystalle des Trimethylamin-Platindoppelsalzes.

Ber. N 37.0. Gef. N 36.9.

Versuche zur Darstellung des Trimethylaminoxyds aus Nitromethan und Zinkmethyl wurden durch Stehenlassen äquimolekularer Lösungen der Componenten bei gewöhnlicher Temperatur begonnen und nach einigen Tagen gemäss Bewad's Vorschrift zur Darstellung von Triäthylaminoxyd zu Ende geführt. Allein als in Eiswasser gegossen und die wässrige Schicht destillirt wurde, liess sich in der übergegangenen Flüssigkeit nur geringe, zudem bald verschwindende Reductionskraft nachweisen, die ausserdem deshalb schwerlich von Trimethylaminoxyd herrühren konnte, weil durch Abdampfen mit Salzsäure nicht das sehr beständige Trimethyloxyammoniumchlorid, sondern überhaupt nur eine Spur Rückstand erhalten wurde. Aber auch als in anderen Proben die wässrigen Ausschüttelungen nach Abfiltriren des Zinkhydrats mit Salzsäure abgedampft wurden, hinterblieb nur Chlorzink, aber nicht zugleich auch ein reducirend wirkendes Salz. Ueber die Einwirkung von Nitroäthan und Zinkäthyl braucht nur hinzugefügt zu werden, dass sich hier nach Bewad das reducirende Triäthylaminoxyd stets, obgleich nur in geringer Menge, nachweisen liess.

Jodäthyl und Hydroxylamin: β-Aethylhydroxylamin, $C_2H_5 . NH . OH$.

Wie schon oben bemerkt, ist uns die Darstellung von Triäthyloxyammoniumjodid nicht gelungen. Es entstand vielmehr stets, auch bei Anwesenheit von viel überschüssigem Jodäthyl, aus Hydroxylamin anscheinend nur Monoäthyloxyammoniumjodid gemäss der einfachsten Gleichung:

$$NH_3O + C_2H_5J = C_2H_5 . NH . OH, HJ,$$

Man verfährt am besten nach der oben angegebenen Methode, nur mit dem Unterschiede, dass man das Jodäthyl zweckmässig nur in geringem Ueberschuss, und nicht in methylalkoholischer, sondern in äthylalkoholischer Verdünnung reagiren lässt. Aus der Reactionsflüssigkeit krystallisiren auch hier anfangs geringe Mengen der blättrig ausfallenden, basisch jodwasserstoffsauren Salze des Hydroxylamins; alsdann krystallisirt aus der Mutterlauge, aber nur sehr langsam und in geringer Menge in schönen Prismen jodwasserstoffsaures Aethylhydroxylamin. Dasselbe kann von den etwa noch vor-

handenen Blättchen mechanisch getrennt werden. Das direct abgepresste und im Exsiccator getrocknete Salz ergab für:

$C_2H_5.NH_2(OH)J$. Ber. J 67.2. Gef. J 67.1.

Das Salz krystallisirt in Prismen vom Schmp. 75°, ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich sogar bei Luftabschluss im trocknen Zustande so leicht unter Abscheidung von Jod, dass es am besten in alkoholischer Lösung aufbewahrt wird, in der es sich beliebig lange hält. Auch obige Mutterlauge wird rasch unter Jodabscheidung dunkel, verschmiert und gestattet stets nur, eine kleine Menge des festen Salzes zu isoliren, trotzdem sie noch sehr grosse Mengen von β-Aethylhydroxylamin enthält.

Digerirt man nämlich die mit Wasser verdünnte Mutterlauge des jodwasserstoffsauren β-Aethylhydroxylamins mit Chlorsilber, filtrirt das entstandene Jodsilber ab und concentrirt das Filtrat auf dem Wasserbade, so erhält man, neben geringen Mengen von auskrystallisirendem salzsaurem Hydroxylamin, ein nicht erstarrendes, aber ganz beständiges Chlorhydrat. Dasselbe ist wenigstens im Wesentlichen salzsaures β-Aethylhydroxylamin, giebt aber auch in alkoholischer Lösung weder mit Platinchlorid, noch mit Goldchlorid, Quecksilberchlorid oder mit Pikrinsäure krystallinische, sondern höchstens ölige Niederschläge. Schon Behrend hat dasselbe als ebenfalls nicht krystallisirendes Oel durch Spaltung von α-Benzyl-β-äthylhydroxylamin mit Salzsäure erhalten und es bei dem Mangel anderer charakteristischer Eigenschaften, durch seine Ueberführung in *p*-Nitrobenzaldoxim-*N*-Methyläther, $NO_2.C_6H_4.CH\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}N.C_2H_5$, identificirt. Genau so giebt auch das obige ölige Salz mit *p*-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von Natriumcarbonat in reichlicher Menge dasselbe Condensationsproduct vom Schmp. 123°, das in hellgelben Nadeln krystallisirt, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether und garnicht in Petroläther löslich ist.

Freies β-Aethylhydroxylamin ist ebenfalls leicht zersetzlich; denn die mit Alkali versetzte Lösung des salzsauren Salzes lässt bald einen Amingeruch hervortreten und verliert nach längerem Erhitzen die Fähigkeit zu reduciren. Die Ausbeute an β-Aethylhydroxylamin ist ziemlich gut; sie beträgt etwa 30—40 pCt. der Theorie, sodass diese Bereitungsweise derjenigen von Behrend wohl vorzuziehen ist. Die Schwierigkeit zur Reindarstellung der Salze und der freien Base selbst liegt nur darin, dass die Salze kaum krystallisiren und die freie Base leicht zersetzlich ist.

Wie wir hiermit gezeigt haben, besteht sicher ein erheblicher Unterschied zwischen der Einwirkung des Jodmethyls und der des Jodäthyls auf Hydroxylamin. Allein obgleich im ersteren Falle nur das Trimethylderivat, im letzteren Falle nur das Monoäthylderivat

nachgewiesen werden konnte, so kann doch die Abwesenheit anderer Alkylderivate bei der unangenehmen Beschaffenheit der Mutterlaugen nicht völlig sicher behauptet werden. So könnten namentlich durch Jodäthyl vielleicht doch auch geringe Mengen höher äthylirter Hydroxylamine gebildet werden, zumal hierbei auch, wie oben erwähnt, jodwasserstoffsaures Hydroxylamin nachgewiesen wurde.

## 350. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Zweiundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. August.)

Adolf Baeyer und Victor Villiger:

Zweite Mittheilung über die Ueberführung der monocyclischen Terpene in Benzolderivate[1]).

*I. Sylvestren.*

In der ersten Mittheilung haben wir gezeigt, dass dem inactiven Carvestren das Metacymol zu Grunde liegt, konnten aber aus Mangel an Material die Untersuchung nicht auf das dem Carvestren äusserst ähnliche, aber active Sylvestren ausdehnen. Hr. Dr. Ossian Aschan hat uns nun durch Uebersendung von 50 g Sylvestrendihydrochlorid aus finnländischem Terpentinöl hierzu in den Stand gesetzt, wofür wir ihm unsern wärmsten Dank aussprechen. Das Resultat der Untersuchung war, dass das Sylvestren sich ganz ebenso verhält wie das Carvestren, sodass kein Zweifel vorhanden sein kann, dass wenn das Carvestren das Dipenten der Metacymolreihe ist, das Sylvestren das dazu gehörige Limonen repräsentirt. 15 g Dihydrochlorid, Schmp. 71—72°, wurden mit 75 g Chinolin vorsichtig erwärmt und der Kohlenwasserstoff nach Beendigung der ersten, ziemlich heftigen Reaction abdestillirt, vom Chinolin befreit und über Natrium destillirt. Es wurden so 8.5 g Sylvestren vom Sdp. 178—186° erhalten, welches sich bei der Verarbeitung nach der in der ersten Mittheilung beschriebenen Methode vollständig wie Carvestren verhielt.

Es resultirte nach der Bromirung des Dihydrobromids und Entbromung durch Salzsäure und Zinkstaub, sowie durch Natrium und Alkohol, ein Kohlenwasserstoff, der, nach Befreiung von ungesättigten Producten mittels Permanganat, den Sdp. 174—176° zeigte. Die Ausbeute betrug 2.1 g, und der Kohlenwasserstoff erwies sich als reines Metacymol. Die daraus dargestellte Oxyisopropylbenzoësäure schmolz

[1]) Fortsetzung der ersten Mittheilung: Diese Berichte 31, 1401.

bei 123—124° (Wallach 123—124°), und lieferte durch auf einander folgende Oxydation mit Chromsäuregemisch und Permanganat Isophtalsäure, deren Methylester, ebenfalls den richtigen Schmp. 67—68° zeigte.

### *II. Gruppe des Dihydroeucarvons.*

#### Theoretisches.

Bei der Bearbeitung des Dihydroeucarvons[1]) war uns schon früher aufgefallen, dass dasselbe sich ganz eigenthümlich verhält. Das Resultat der Untersuchung ist dann auch gewesen, dass dieser Körper einer neuen Klasse von Terpenderivaten angehört, welche zwei Methylgruppen mit einem im Ring befindlichen Kohlenstoffatom verbunden enthalten. Wir wollen im Folgenden die Verbindung zweier Alkylgruppen mit einem Kohlenstoffatom durch die Vorsilbe »*gem*« (Zwilling) bezeichnen, wonach die asymmetrische Bernsteinsäure z. B. den Namen *gem*-Dimethyl-bernsteinsäure erhalten würde. Namen, wie *gem*-Methyläthyl-glutarsäure, sind ohne weitere Erklärung verständlich.

Das Vorhandensein der *gem*-Dimethylgruppe ist bisher bei monocyclischen Terpenen nicht nachgewiesen worden, wohl aber bei einer grossen Reihe von andern Gliedern der Terpen- und Campher-Familie, z. B. beim Pinen, Caron, Campher u. s. w. Der Nachweis des Vorhandenseins dieser Gruppe gestattet, die Constitution des Eucarvons, des Dihydroeucarvons und der Derivate des Letzteren mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit festzustellen, sodass nur noch einige Lücken in der Beweisführung auszufüllen sind, um jeden Zweifel an der Richtigkeit der im Folgenden gebrauchten Formeln zu heben. Die Unterbrechung der Arbeiten durch die Ferien veranlasst uns, die gewonnenen Resultate vor dem völligen Abschluss zu veröffentlichen.

#### Eucarvon.

Das Eucarvon[2]) entsteht aus dem Carvon wie das Caron aus dem Dihydrocarvon, es ist daher von vornherein wahrscheinlich, dass das Eucarvon sich von dem Caron nur durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung unterscheidet.

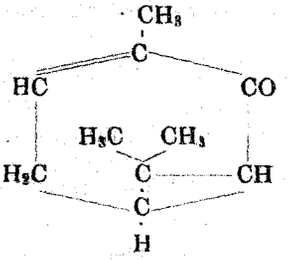
Wenn es nun auch nicht möglich gewesen, aus dem Eucarvon den Trimethylenring herauszuschälen, wie dies bei der Oxydation des Carons zu Caronsäure — einer *gem*-Dimethyl-trimethylendicarbonsäure — gelungen ist, so lassen sich doch die Trümmer desselben nachweisen.

---

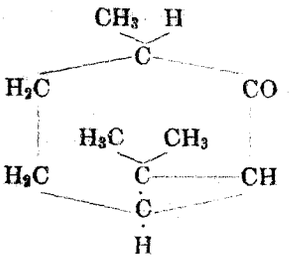
[1]) Diese Berichte **27**, 1922, 3487.

[2]) Diese Berichte **27**, 810.

Die Verschiedenheit zwischen den Oxydationsproducten der beiden Ketone erklärt sich genügend durch die Annahme, dass das Eucarvon an einer andern Stelle gesprengt wird als das Caron. Der am leichtesten angreifbare Theil des ersteren ist die doppelte Bindung; durch Oxydationssprengung derselben entsteht, wie man annehmen darf, ein *o*-Diketon, welches die Sprengung des Trimethylenringes unter Bildung von *gem*-Dimethylbernsteinsäure bedingt. Bei der Oxydation des Carons kann man hingegen annehmen, dass die Carbonylgruppe in erster Linie oxydirt und in die Carboxylgruppe verwandelt wird, welche bekanntlich die Festigkeit des Trimethylenringes beträchtlich vergrössert. Eine Vergleichung der Formeln der beiden Ketone wird das Gesagte deutlich machen:



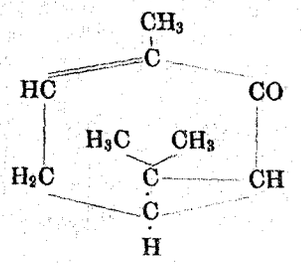
Eucarvon.



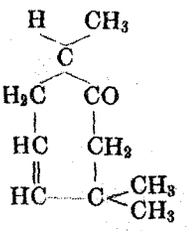
Caron.

Eine ähnliche Verschiedenheit zeigen auch beide Körper gegen Reductionsmittel. Das Caron wird von Natrium in feuchtem Aether zu Tetrahydrocarveol reducirt, das Eucarvon dagegen von Natrium in absolutem Alkohol zu Dihydroeucarveol. In beiden Fällen wird der Trimethylenring gesprengt, was vermuthlich dem vorübergehenden Auftreten einer doppelten Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom des Carbonyls und dem benachbarten des Trimethylens zuzuschreiben ist, die Sprengung geschieht aber in beiden Fällen an einer anderen Stelle. Eine Erklärung für diesen letzteren Umstand anzugeben, vermögen wir nicht.

Der Mechanismus bei der Reduction des Eucarvons zu Dihydroeucarvon ist nach den folgenden Untersuchungen so aufzufassen:



Eucarvon.



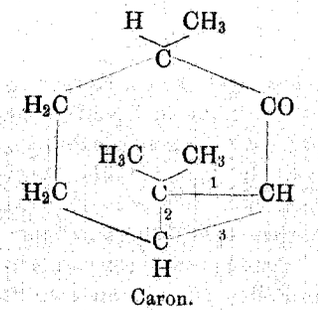
Dihydroeucarvon.

Der Trimethylenring wird an der äusseren Kante unter Bildung eines Siebenringes gesprengt, die dadurch entstandene doppelte Bindung bleibt der *gem*-Dimethylgruppe benachbart, während die im Eucarvon vorhanden gewesene doppelte Bindung wegen ihrer zum Carbonyl benachbarten Stellung reducirt wird.

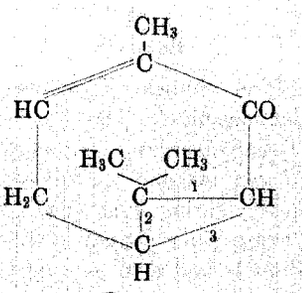
Wenn man sich jetzt noch an die Entstehung des inactiven Sylvestrens aus dem Caron erinnert, so ergiebt es sich, dass der Zufall uns die Lösung eines Problemes in die Hände gespielt hat, das wohl als eine der schwierigsten Aufgaben für die Experimentirkunst hätte gelten können, nämlich die Sprengung desselben Trimethylenringes im Caron und Eucarvon an den drei verschiedenen Seiten, unter Bildung von Derivaten des *p*-Cymols, des *m*-Cymols und des *c*-Heptans. Die Sprengung erfolgt bei jedem Keton nach zwei Richtungen:

| | Reihe | | |
|---|---|---|---|
| | des *p*-Cymols | des *m*-Cymols | des *c*-Heptans |
| Caron . . . . | Tetrahydrocarvon | Sylvestren | — |
| Eucarvon . . . | Carvacrol | — | Dihydroeucarvon |

In folgender Tabelle sind die Formeln dieser Körper übersichtlich zusammengestellt:



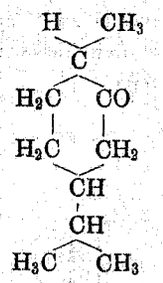
Caron.



Eucarvon.

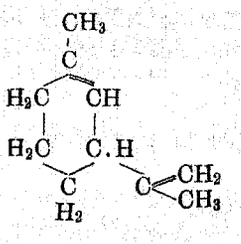
Die Sprengung des Trimethylenringes giebt an der Bindung:

1:



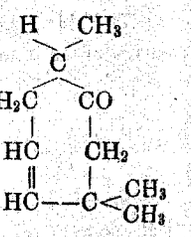
Tetrahydrocarvon.

2:



Sylvestren.

3:



Dihydroeucarvon.

## Experimentelles.

### Methyl-*gem*-dimethyl-cycloheptenon (Dihydroeucarvon).

Das Dihydroeucarvon liefert bei der Oxydation mit Permanganat *gem*-Dimethylbernsteinsäure. 7.3 g Dihydroeucarvon wurden zuerst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade mit kalt gesättigter Permanganatlösung oxydirt, bis die Farbe 1/4 Stunde stehen blieb. Verbraucht wurden im Ganzen 900 ccm. Die in üblicher Weise isolirte Säure wurde durch Abdampfen auf dem Wasserbade von Essigsäure befreit und durch Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium und darauffolgendes Eindampfen auf das Calciumsalz verarbeitet. Es schied sich eine grosse Menge von Krystallen aus, die eine Säure gaben, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 137—138° zeigte, und nach Analyse und Verhalten der Salze als *gem*-Dimethylbernsteinsäure erkannt wurde. Die von dem Calciumsalz abfiltrirte Flüssigkeit gab keine krystallisirende Säure, Oxalsäure war nicht vorhanden.

Aus diesem Versuch lässt sich der Schluss ziehen, dass die *gem*-Dimethylgruppe, welche im Eucarvon nachgewiesen ist, beim Uebergang in Dihydroeucarvon erhalten bleibt. Dagegen verhindert die Anwesenheit der doppelten Bindung die Bestimmung der Constitution im übrigen Theil des Moleküls; es wurde daher die Reduction des Dihydroeucarvons in Angriff genommen, welche indess nur auf einem Umwege ausgeführt werden kann, da Natrium in alkoholischer Lösung das Keton nur zum Dihydroeucarveol reducirt.

### Methyl-*gem*-dimethyl-cycloheptanon (Tetrahydroeucarvon).

In einer früheren Mittheilung[1]) ist eine Jodwasserstoff-Verbindung des Dihydroeucarvoxims kurz beschrieben. Zur Darstellung derselben wurden 60 g des öligen und vollständig vom Aether befreiten Dihydroeucarvoxims mit etwas Eisessig verdünnt und unter Eiskühlung mit 320 g Eisessig-Jodwasserstoff von 43 pCt. versetzt. Nach zweitägigem Stehen wurde das gebildete Hydrojodid durch Aufgiessen auf Eis und Absaugen isolirt. Zur Reinigung wurden die Krystalle mehrmals mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 57.5 g.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{18}NOJ$.

Ber. J 43.05. Gef. J 43.16.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schmilzt bei 161—162° unter Bräunung und enthält das Jod sehr fest gebunden.

Die Reduction des Körpers mit Natrium und Alkohol gelang nicht, da nur Dihydroeucarvylamin gebildet wurde, wohl aber mit al-

[1]) Diese Berichte 27, 1922.

koholischer Salzsäure und Zinkstaub bei einer Temperatur von 0°. Die Substanz wurde mit dem 5-fachen Gewicht absolutem Alkohol übergossen, soviel alkoholische Salzsäure zugegeben, bis fast alles gelöst war, und unter Eiskühlung Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis sich starke Wasserstoffentwickelung bemerkbar machte.

Bei Anwendung von 55 g Hydrojodid waren hierzu 17 g Zinkstaub erforderlich. Es wurden nun noch 10 g hinzugesetzt und ½ Stunde stehen gelassen, bis eine isolirte Probe fast jodfrei war. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Wasser verdünnt, annähernd mit Natronlauge neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Das Product — ein dickflüssiges Oel im Gewicht von 30 g — schien ein Gemisch von Oxim mit einer Hydroxylamin-Verbindung zu sein, da es Fehling'sche Lösung reducirte. Es wurde nicht weiter untersucht, sondern gleich durch Behandlung mit einer Lösung von Natriumdichromat in Eisessig in das Keton verwandelt. Zu diesem Zweck wurden 90 g Natriumdichromat in 150 g siedendem Eisessig gelöst, dann die Flamme entfernt und durch den Rückflusskühler eine Lösung von 30 g Oxim in dem gleichen Gewicht Eisessig in kleinen Portionen zugegossen. Jeder Zusatz bewirkte ein starkes, von Gasentwickelung begleitetes Sieden. Aus der Flüssigkeit wurde das Keton durch Zusatz von Wasser, Ausäthern und durch Behandlung des Aethers mit Soda isolirt, und darauf durch Behandlung mit Kaliumpermanganat in der Kälte von ungesättigten Nebenproducten befreit, mit Wasserdampf überdestillirt und schliesslich im Vacuum fractionirt. Die Ausbeute betrug 16 g vom Siedepunkt 108—115° bei 20 mm Druck. Das Keton riecht, genau wie Dihydroeucarvon, etwas campherähnlich.

Von Derivaten wurde nur das Semicarbazon dargestellt, da das Oxim nicht krystallisirte. Es schmilzt bei 191°, ist sehr schwer löslich in Aether und Essigester und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in Büscheln feiner Nadeln. Die Mutterlaugen enthielten eine niedriger schmelzende Verbindung.

Die Analyse des Semicarbazons stimmte auf die Formel $C_{11}H_{21}N_3O$.

Ber. C 62.56, H 9.95. Gef. C 62.42, H 10.02.

Hieraus leitet sich für das Keton, welches nicht analysirt wurde, die Formel $C_{10}H_{18}O$ ab; es ist also das Tetrahydroeucarvon ein neues Isomeres des Menthons und des Tetrahydrocarvons.

Das Tetrahydroeucarvon wird auffallender Weise von Amylnitrit und Salzsäure so gut wie nicht angegriffen, obgleich das Dihydroeucarvon mit diesem Reagens sehr leicht eine krystallisirende Bisnitrosoverbindung giebt. In Bezug auf die Leichtigkeit der Oxydation mit Permanganat verhält es sich ungefähr wie Menthon.

### Oxydation des Tetrahydroeucarvons mit Kalium-Permanganat.

Nach der oben aufgestellten Formel des Tetrahydroeucarvons muss es durch gemässigte Oxydation nach Analogie des Menthons und des Tetrahydrocarvons eine einbasische Ketonsäure liefern, welche durch Behandlung mit Brom und Natronlauge in eine *gem*-Dimethylpimelinsäure übergehen sollte.

Es wurde daher das Keton mit der berechneten Menge Permanganat in 4-procentiger Lösung auf der Maschine kalt geschüttelt, bis Entfärbung eintrat, was nach 6 Stunden der Fall war. Das unveränderte Keton — etwa $^2/_3$ vom angewandten — wurde darauf mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem Rückstand die Säure isolirt. Dieselbe stellte ein dickes Oel dar, welches starke Ketonreaction gab und viel Essigsäure enthielt. Zur Abscheidung der Ketonsäure wurden 7 g der rohen Säure mit einer Lösung von 5.6 g salzsaurem Semicarbazid, 5.6 g Kaliumacetat in 15 g Wasser versetzt, und nach einigen Stunden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt.

So wurden 1.5 g Semicarbazonsäure erhalten, die sich in Soda ohne Kohlensäure-Entwickelung lösten.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{11}H_{21}N_3O_2$.

Ber. C 54.32, H 8.64. Gef. C 53.59, H 8.69.

Da der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde, erschien es zweckmässig, aus der aus dem Semicarbazon zurückerhaltenen Ketonsäure noch die Oximsäure darzustellen. Dieselbe gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $C_{10}H_{19}NO_3$ stimmen.

Ber. C 59.70, H 9.45. Gef. C 59.37, H 9.57.

Sowohl das Semicarbazon als auch das Oxim unterscheiden sich von allen bekannten isomeren Verbindungen. Das Semicarbazon ist in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Chloroform und Eisessig, schwer löslich; durch Umkrystallisiren aus warmem Essigester erhält man lange Nadeln, vom Schmp. 191°. Von den isomeren Semicarbazonsäuren schmilzt die aus Tetrahydrocarvon bei 152—153°, die aus Menthon bei 152°, und die aus Thujamenthon[1]) bei 174.5°.

Die Oximsäure wurde durch langsames Verdunsten der Aetherlösung, der wenig Ligroïn zugesetzt war, in glasglänzenden Prismen vom Schmp. 101—102° erhalten. Von den isomeren Oximsäuren schmilzt die aus Tetrahydrocarvon bei 75—78°, die aus Menthon bei 103°.

Die durch Kochen des Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure regenerirte Ketonsäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

[1]) Wallach, diese Berichte 30, 427.

Dass dieselbe ein Methylketon ist, wurde durch die Reaction mit Bromnatron nachgewiesen. Es bildet sich hierbei eine syrupöse Säure, die nach längerer Zeit zum Theil krystallisirt. Die Krystalle kamen aus warmem Wasser in Nadeln heraus, die den Schmp. 101—102.5° zeigten. Zu einer genaueren Charakterisirung war die erhaltene Menge nicht hinreichend, jedenfalls ist die Säure aber verschieden von den unten beschriebenen, durch directe Oxydation des Ketons erhaltenen Säuren. Wenn dieses Keton wirklich das Methyl-*gem*-dimethylcycloheptanon ist, so muss die Säure die *gem*-Dimethylpimelinsäure von normaler Structur sein. Der strenge Beweis hierfür muss noch erst beigebracht werden.

Neben der Ketonsäure bildet sich als Hauptproduct bei der Oxydation des Ketons in der Kälte eine Säure von der Zusammensetzung der *gem*-Dimethyladipinsäure. Dieselbe wird aus der Mutterlauge bei der Behandlung des rohen Säuregemisches mit Semicarbazid gewonnen. Die mit Aether extrahirte und von Essigsäure befreite Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt, mit wenig Silbernitrat versetzt und die abgeschiedenen bräunlichen Flocken durch Filtration beseitigt. Ein weiterer Zusatz von Silbernitrat erzeugte einen weissen pulvrigen Niederschlag, aus dem eine leicht und vollständig krystallisirende Säure erhalten wurde. Dieselbe war in gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Ligroïn leicht löslich und krystallisirte aus einer Aether-Ligroïnlösung in Prismen vom Schmp. 87—88°. Aus dem Filtrat des Silbersalzes konnte nichts Krystallisirendes erhalten werden.

Die Analyse stimmte einigermaassen auf die Formel $C_8H_{14}O_4$:

Ber. C 55.17, H 8.05.
Gef. » 54.56, » 8.08.

Die Titration ergab: 0.0965 g brauchten zur Neutralisation 11.1 ccm von $^1/_{10}$-Normalkalilauge; berechnet 11.09 für eine zweibasische Säure von der Formel $C_8H_{14}O_4$. Das Kupfersalz scheidet sich beim Einkochen mit wenig Kupferacetat in blaugrünen Prismen ab, mit viel Kupferacetat entsteht ein weisser, amorpher, in der Kälte sich wieder lösender Niederschlag. Das Silbersalz ist ein schwer lösliches, amorphes Pulver. Calcium- und Baryum-Salz konnten nicht krystallisirt erhalten werden und sind leicht löslich. Beim Kochen mit Acetylchlorid wurde die Säure nicht verändert. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Säure keine Glutar- oder Bernstein-Säure ist. Da andererseits die Säure, wie später nachgewiesen wird, die *gem*-Dimethyl-Gruppe enthält, kann sie nichts anderes sein als *gem*-Dimethyladipinsäure. Dieselbe Säure ist übrigens auch von Tiemann[1]) durch Oxydation des Jonons mit Permanganat erhalten worden.

[1]) Diese Berichte 31, 808.

Bei nicht lange dauernder Oxydation des Ketons mit Permanganat in der Wärme wurde eine Säure erhalten, die wahrscheinlich *gem*-Dimethylglutarsäure ist, aber nicht näher untersucht wurde. Als 5 g Keton mit 66 g Permanganat in $1^1/_2$ L Wasser 18 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, fand sich nach Vertreibung der Essigsäure ein ganz krystallisirendes Säuregemisch vor, das aus Oxalsäure, Dimethylmalonsäure und *gem*-Dimethylbernsteinsäure bestand. Die Trennung der beiden letzteren Säuren erfolgte durch die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze. Das mit Ammoniak neutralisirte Säuregemisch wurde zur Fällung der Oxalsäure mit wenig Chlorcalcium versetzt und nach Filtration mit einem Ueberschuss davon. Beim Eindunsten schied sich ein Gemisch der Calciumsalze der beiden anderen Säuren aus, welches leicht zu trennen ist, da das dimethylmalonsaure Calcium in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in warmem. Der Schmelzpunkt der *gem*-Dimethylbernsteinsäure wurde bei 139 - 140° gefunden, der der Dimethylmalonsäure bei 191° unter starker Gasentwickelung.

Wenn nach diesen Versuchen der Beweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel durch Darstellung der *gem*-Dimethyl-Normalpimelinsäure noch nicht in directer Weise geführt ist, so genügt dafür doch die Bildung der *gem*-Dimethyladipinsäure, da ein vierfach methylirter Sechsring nur eine methylirte Glutarsäure liefern könnte. Das Keton ist daher ein Methyl-*gem*-dimethylcycloheptanon.

### Methyl-*gem*-dimethylcycloheptadiën.

### Euterpen.

Das Dihydroeucarvon ist ein ungesättigtes Keton mit einer doppelten Bindung, es stand daher zu erwarten, dass man aus dem entsprechenden Alkohol — dem Dihydroeucarveol — durch Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff mit zwei doppelten Bindungen — also ein Terpen von der Formel $C_{10}H_{16}$ — erhalten würde. Dies gelang auch durch einen kleinen Umweg, indem das Hydroxyl zunächst durch Chlor ersetzt und dann Chlorwasserstoffsäure abgespalten wurde.

100 g Dihydroeucarveol wurden zu 200 g Phosphorpentachlorid unter guter Kühlung eingetropft und dann die Masse über Nacht stehen gelassen. Die von dem unzersetzt gebliebenen Phosphorpentachlorid abgegossene Flüssigkeit wird unter möglichster Vermeidung von Erwärmung auf Eis gegossen, nach Zersetzung des Phosphoroxychlorids mit Aether aufgenommen und der Aether mit Sodalösung ausgeschüttelt. Das Product hat je nach der Temperatur, welche bei der Zersetzung mit Wasser geherrscht hat, eine andere Beschaffenheit; hat man sehr vorsichtig operirt, so geht unter 29 mm Druck der grösste

Theil bei 100—110° über, anderenfalls wird der Siedepunkt bei ca. 130° gefunden. Was diesen Unterschied bedingt, ist nicht ermittelt worden, weil beide Fractionen bei der weiteren Verarbeitung sich gleich verhielten. Die Ausbeute ist auffallend gross.

Zur Darstellung des Terpens wurden 41 g des Chlorids mit 205 g Chinolin eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und der Kohlenwasserstoff abdestillirt, bis das Thermometer den Siedepunkt des Chinolins anzeigte. Der vom Chinolin befreite Kohlenwasserstoff wurde durch fractionirte Destillation gereinigt. Der Hauptantheil siedete bei 161—165°, also auffallend niedrig. Aus 100 g Dihydroeucarveol wurden 56 g dieses Terpens erhalten, welches wir wegen der Abstammung vom Dihydroeucarveol »Euterpen« nennen wollen.

In Bezug auf die Constitution des Euterpens ist es zunächst von Wichtigkeit zu ermitteln, ob die *gem*-Dimethylgruppe der Muttersubstanz noch darin enthalten ist. Zu diesem Zweck wurde der Kohlenwasserstoff bei 40° mit Permanganatlösung unter Schütteln oxydirt. Die aus dem Reactionsproduct isolirte Säure gab nach dem Verjagen der Essigsäure und Entfernen der Oxalsäure ein Calciumsalz, aus welchem *gem*-Dimethylbernsteinsäure vom Schmp. 140—141° abgeschieden werden konnte.

Wenn die Chlorirung und Abspaltung von Chlorwasserstoff ohne Nebenreaction verläuft, so müsste dieses Terpen ein Methyl-*gem*-dimethylcycloheptadiën sein. Es ist aber auch nicht unmöglich, dass der Siebenring, wie es schon mehrfach beobachtet ist, durch diese Operationen in einen Sechsring verwandelt wird unter Bildung eines Dimethyl-*gem*-dimethylcyclohexadiëns.

Diese Frage ist noch nicht beantwortet worden. Es gelang bisher nicht, krystallisirte Derivate des Terpens darzustellen und zu beweisen, dass dasselbe ein einheitlicher Körper ist.

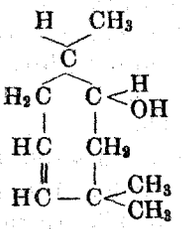
### *III. Dehydrirung des Euterpens.*

Die Dehydrirung des Euterpens bot besonderes Interesse dar, weil die directe Bildung eines Benzolderivates weder nach der einen noch nach der andern Formel des Euterpens möglich ist. Da hierbei aber trotzdem 1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol gebildet wird, so beweist dies, dass man auch bei dieser Methode aus der Entstehung eines Benzolderivates nicht ohne Weiteres auf das Vorhandensein eines Hydrobenzol-Ringes in der Muttersubstanz schliessen darf.

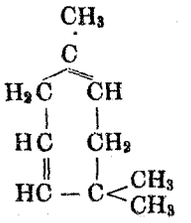
Wenn man die Cycloheptanformel des Euterpens mit der des Dimethyläthylbenzols vergleicht, so ergiebt sich, dass zwei Veränderungen in der Lagerung der Kohlenstoffatome vor sich gehen, nämlich die Bildung des Sechsringes aus dem Siebenring und das Verschwinden der *gem*-Dimethylgruppe. Dass letztere sich in die

Aethylgruppe verwandelt, konnte bisher nicht nachgewiesen werden, ist aber wahrscheinlich. Da ferner die Bildung einer Methylgruppe bei dem Uebergange eines Cycloheptans in ein Cyclohexan auch nichts Auffallendes ist, so verliert die auf den ersten Augenblick überraschend wirkende Reaction alles Wunderbare, und es bleibt nur der allerdings bemerkenswerthe Umstand übrig, dass eine so tief eingreifende, an pyrogene Vorgänge erinnernde Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Einfluss von milde wirkenden Reagentien vor sich geht.

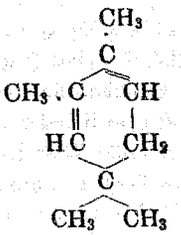
Schliesslich sei noch bemerkt, dass, wenn man die Hexanformel des Euterpens vorzieht, die beiden besprochenen Umlagerungen nicht auf einmal, sondern successive erfolgen. Die Bildung des Dimethyläthyl-benzols aus dem Dihydroeucarveol über das Euterpen hinweg wird durch folgende Formeln verdeutlicht:



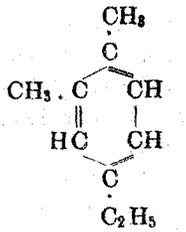
Dihydroeucarveol.



Euterpen (erste Formel).



Euterpen (zweite Formel).



Dimethyläthylbenzol.

## Experimentelles.

Das Euterpen wurde zunächst durch mehrtägiges Stehen mit Eisessig-Bromwasserstoff in das ölige, nicht krystallisirende Dihydrobromid verwandelt und dieses nach der in der vorigen Mittheilung beschriebenen Methode mit Brom und etwas Jod vier Tage stehen gelassen. Das gebromte Product schied Krystalle aus, was bei der Verarbeitung von *p*- und *m*-Cymolderivaten nicht beobachtet wurde. Darauf wurde indessen nicht Rücksicht genommen, sondern die ganze Masse in der beschriebenen Weise zunächst mit Zinkstaub und alkoholischer Salz-

säure reducirt. Es erwies sich hierauf vortheilhaft, das Product, welches ebenfalls zum Theil krystallinisch war, vor der Behandlung mit Natrium und Alkohol in der Wärme noch mit Natriumamalgam in absolut alkoholischer Lösung unter Kühlung und Umrühren zu reduciren. Hierbei wurde noch die Vorsicht gebraucht, die alkalische Reaction von Zeit zu Zeit durch Zusatz einiger Tropfen Eisessig abzustumpfen. Verbraucht wurden bei Anwendung von 25 g Euterpen 800 g 3-procentiges Amalgam. Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind übrigens mit einem Kohlenwasserstoffe angestellt worden, der nach der alten Methode ohne Anwendung von Natriumamalgam dargestellt worden war.

Die Reinigung des Kohlenwasserstoffs und Befreiung von ungesättigten Körpern geschah nach der beschriebenen Methode. Es wurden so aus 30 g Euterpen 11 g gegen Permanganat beständiger Kohlenwasserstoff vom Sdp. 185—191° erhalten.

Die Analyse einer mittleren Fraction zeigte, dass der Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung des Cymols, $C_{10}H_{14}$, besitzt.

Ber. C 89.55, H 10.45.
Gef. » 89.29, » 10.50.

Zur Bestimmung der Constitution desselben wurde 1 g mit 90 ccm einer Salpetersäure 1 : 3 24 Stunden gekocht. Hierauf wurde mit Wasserdampf destillirt, das neutralisirte Destillat eingeengt, und die Säure mit Schwefelsäure ausgefällt. Im Uebrigen wurde verfahren, wie Fittig [1]) es vorschreibt.

Die rohe Säure war nur in undeutlichen Krystallen zu erhalten, die zwischen 98 und 140° schmolzen. Zur Reinigung wurde sie durch Behandlung mit Calciumcarbonat in das Calciumsalz verwandelt. Aus der concentrirten heissen Lösung schieden sich beim Erkalten lange Nadeln aus, die eine Säure vom Schmp. 163—165° lieferten, welche sich identisch mit der 3,4-Dimethylbenzoësäure (Paraxylylsäure) erwies. Zur Identificirung wurde eine Reihe von Salzen dargestellt, die alle mit der Beschreibung von Königs [2]) übereinstimmten. In der Mutterlauge des Calciumsalzes fand sich eine Säure in geringerer Quantität, die bei circa 100° anfing zu schmelzen.

Da die Dimethylbenzoësäure aus einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ entstanden ist, so muss dieser ein Aethyldimethylbenzol und zwar der Hauptsache nach von der Stellung 1, 3, 4 sein.

Hiermit stimmt auch das Verhalten des Productes der Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff überein. Derselbe wird ausserordentlich leicht schon in der Kälte bromirt. Nach ½-stündigem

[1]) Ann. d. Chem. **151**, 269.
[2]) Königs und Meyer, diese Berichte **27**, 3468.

Stehen mit Brom wurde ein Substitutionsproduct erhalten, welches aus Holzgeist in langen Nadeln vom Schmp. 94—95° krystallisirte und sich als ein Tribromid erwies von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}Br_3$.

Ber. Br 64.69. Gef. Br 64.72.

Das Tribromsubstitutionsproduct des 1, 3, 4-Aethyldimethylbenzols schmilzt nach Stahl [1]) bei 93°.

---

## 351. C. Liebermann: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes. (III.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch die vor Jahresfrist von Voswinckel und mir [2]) bei der Oxydation des Cochenillefarbstoffes (Carminsäure) aufgefundene Cochenillesäure ist der constitutive Zusammenhang von 11 Kohlenstoffatomen der Carminsäure, d. h. ihrer sämmtlichen Kohlenstoffatome, festgelegt, so lange die bereits von Hlasiwetz und Grabowski [3]) aufgestellte und von v. Miller und Rohde [4]) weiter definirte Formel der Carminsäure mit 11 Kohlenstoffatomen in Geltung bleibt. Unter der letzteren Voraussetzung wird dann aber die von v. Miller und Rohde entwickelte und auch von Schunck und Marchlewski [5]) adoptirte Formel der Carminsäure als eines Methylnaphtochinonderivates hinfällig; dagegen kommen Voswinckel und ich, unter Berücksichtigung der von v. Miller und Rohde sehr wahrscheinlich gemachten Constitution des $\alpha$-Bromcarmins als Methyloxytetrabromdiketohydrindens, zu dem Schluss, dass auch im Cochenillefarbstoff ein Indenderivat vorliegen könnte.

Seitdem haben v. Miller und Rohde [6]) allerdings neue Analysen von krystallisirter Carminsäure veröffentlicht, welche sie von ihrer früheren Formel $C_{11}H_{12}O_6$ zurücktreten und einer solchen mit 12 Kohlenstoffen oder besser der verdoppelten $C_{24}H_{22}O_{14}$ den Vorzug geben lassen. Ob aber ihre Naphtalinformel der Carminsäure dadurch gerettet werden kann — v. Miller und Rohde sprechen sich darüber nicht aus und erwähnen auch die damals schon entdeckte Cochenillesäure nicht — steht doch dahin, da sie selbst eine verdoppelte Formel — worauf auch wir hingewiesen haben — mit 22 Kohlenstoffatomen, $C_{22}H_{20}O_{13}$, für möglich halten.

---

[1]) Diese Berichte **23**, 992.
[2]) Diese Berichte **30**, 688 und 1731. [3]) Ann. d. Chem. **141**, 329.
[4]) Diese Berichte **26**, 2647. [5]) Diese Berichte **27**, 2979.
[6]) Diese Berichte **30**, 1759.

Es ist mir nicht zweifelhaft, dass durch die von uns hervorgehobene Ableitungsmöglichkeit der Carminsäure von der Indongruppe ein ähnlicher Anstoss für die theoretische Fortentwickelung der Frage nach der Carminsäureconstitution gegeben ist, wie für die materielle durch die Auffindung der krystallisirten Carminsäure seitens Schunck und Marchlewski's. Ich habe daher das Studium dieser Frage von verschiedenen Seiten mit mehreren Studirenden und Assistenten meines Laboratoriums in Angriff genommen.

Bei der Untersuchung in analytischer Richtung sind wir auf keine Punkte gestossen, welche eine Formel $C_{22}$ unwahrscheinlich machten, vielmehr stimmt eine ziemliche Anzahl von Feststellungen mit einer Grundformel der Carminsäure von $C_{22}H_{22}O_{13}$ gut überein.

Mit meinen Assistenten HHrn. Dr. P. Höring und F. Wiedermann habe ich namentlich nach krystallisirten, einwandfreien, dem Farbstoff noch nahestehenden Abkömmlingen der Carminsäure gesucht. Solche haben wir auch gefunden in einer Benzoylcarminsäure, einem Bromcarminsäuredibromid, einer daraus herstellbaren Dibromcarminsäure und deren Benzoyl- und Acetyl-Abkömmlingen. Gleichzeitig haben wir auch die von Will und Leymann[1]) entdeckten wichtigen Spaltungsproducte $\alpha$- und $\beta$-Bromcarmin, von denen die genannten Autoren namentlich das $\alpha$-Bromcarmin schon eingehend untersucht haben, etwas weiter verfolgt. Namentlich ist es uns geglückt, die höchst mangelhaften Ausbeuten an diesen Verbindungen, über welche auch v. Miller und Rohde trotz mancher Verbesserungen nicht hinausgekommen sind und die eine weitere Untersuchung namentlich des $\beta$-Bromcarmins fast verhinderten, von ca. 8 auf 25 pCt. zu bringen[2]). Vom $\beta$-Bromcarmin haben wir eine Reihe gut krystallisirter Salze mit Anilin und den aromatischen Basen erhalten. Ferner haben wir aus den Bromcarminen das Brom theilweise durch Jodkalium, vollständig durch Resubstitution mit Natriumamalgam herausgenommen, um zur bromfreien Grundform zu kommen. Diese erwies sich allerdings leider als unerquickliches farbloses Harz, beziehungsweise Flocken, die wir aber durch Benzoyliren in eine bessere Form bringen konnten. Ueber die Einzelheiten unserer Versuche werden wir nach den Ferien berichten.

Eine charakteristische Eigenthümlichkeit der Carminsäure ist bisher nicht genügend betont worden, ihr Bestreben nämlich, aus ihrer ursprünglichen, äusserst wasserlöslichen Form durch Wasserverlust in wasserunlösliche Farbstoffe — offenbar Condensationsproducte mit hohem Molekül — überzugehen. Allerdings haben

[1]) Diese Berichte 18, 3180.

[2]) Auch Chlorcarmin ist sowohl von uns als von Hrn. Hans Liebermann dargestellt worden.

van Dorp und ich[1]) bereits vor mehr als 25 Jahren in unserer Arbeit über Cochenille derartige Abkömmlinge eingehend beschrieben, wir erhielten sie aber damals durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure oder mit Wasser bei sehr hoher Temperatur (200°). Derartige Verbindungen bilden sich aber aus der Carminsäure bereits bei viel niederer Temperatur, z. B. beim Trocknen von ca. 145° ab und in verschiedenen, bei ähnlichen Temperaturen verlaufenden Reactionen. Diese Eigenthümlichkeit des Cochenillefarbstoffes gewinnt augenblicklich darum ein grösseres Interesse, weil Condensationen ganz ähnlicher Art für die Ketoindengruppe charakteristisch sind, wie die Arbeiten von Wislicenus und Kötzle[2]), Kaufmann[3]), Gabriel und Leupold[4]) und die im Folgenden mitgetheilten, von Ephraim und von Landau zeigen.

Mit diesen Condensationen der Carminsäure hat sich auf meine Veranlassung Hr. stud. Hans Liebermann eingehend beschäftigt und Aehnliches auch an den zugleich in Untersuchung genommenen, amidirten und alkylamidirten Carminsäuren gefunden, worüber demnächst ausführlicher berichtet werden wird.

Ganz besonders interessant von dem neu gewonnenen Standpunkt aus erscheinen nun die zahlreichen farbigen Abkömmlinge der Indongruppe, welche sie zu einer eminent farbbildenden stempeln. Hat doch das Anhydrobisdiketohydrinden, das sich in Alkali mit cochenillerother Farbe löst, mir eben erst mit aromatischen Aminbasen eine prachtvoll blaue Farbstoffreihe geliefert! Ausser den in meiner letzten Abhandlung (l. c. S. 1739) angeführten farbigen Verbindungen schienen mir aber auch noch einige Farbenreactionen, welche sich in der Literatur finden, Beachtung zu verdienen. Roser und Haseloff[5]) haben eine solche vom Dichlorindon und Roser[6]) von der Methylindencarbonsäure und dem Methyläther ihres Chlorsubstitutionsproductes angegeben.

Roser und Haseloff beobachteten beim Mischen und Kochen von alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Dichlorindon und Natriummalonsäureester »nach verschiedenen Farbenumschlägen — dunkelroth, violet, braun, hellgelb — eine krystallinische Masse«, die sie in orangegelben Nädelchen erhielten und chlorfrei und entsprechend der Formel $C_{25}H_{14}O_5$ zusammengesetzt fanden. Eine weitergehende Bedeutung scheinen sie der Reaction nicht beigelegt zu haben, da sie die Arbeit an dieser Stelle abbrachen und sie auch später nicht wieder aufnahmen.

---

[1]) Ann. d. Chem. **163**, 105.
[2]) Ann. d. Chem. **246**, 347.
[3]) Diese Berichte **30**, 382.
[4]) Diese Berichte **31**, 1160, 1272.
[5]) Ann. d. Chem. **247**, 138.
[6]) Ann. d. Chem. **247**, 157.

Ich stellte die Versuche statt mit dem Dichlor- mit dem schön krystallisirten Dibrom-Indon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CBr\end{matrix}>CBr$, an, welches, wie weitere hier benutzte Indonderivate, Hr. stud. F. Wölbling durch Nacharbeiten der Roser'schen Arbeiten für mich darstellte.

Mischt man in Alkohol suspendirtes Dibromindon mit alkoholischem Natriumalkoholat für sich, so tritt ebenso wenig wie mit Malonsäureester allein eine Farbenerscheinung auf. Vermischt man aber in der Kälte alle drei Ingredientien, so tritt augenblicklich eine so prachtvolle intensive Rothfärbung ein, dass man glaubt, eine alkalische Cochenillelösung vor sich zu haben. Diese Farbe ist keineswegs so unbeständig, wie die von Roser und Haseloff beim Dichlorindon und gleichzeitigem Erwärmen beobachtete, vielmehr lässt sich das Product sehr gut fassen.

Für die Darstellung verfährt man zweckmässig folgendermaassen: 2.5 g Dibromindon werden mit Alkohol sehr fein angerieben in ein Kölbchen gespült, mit 1.3 g Malonsäurediäthylester vermischt und mit absolutem Alkohol zu 25 ccm aufgefüllt. Hierauf fügt man unter Abkühlen 0.4 g Natrium, in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, schnell hinzu und überlässt etwa 5 Minuten der Ruhe. Nach Zusatz des gleichen Volumen Wasser säuert man mit 50-procentiger Essigsäure an, wobei eine gelbe Milch entsteht, die bald, zweckmässig durch Anregung mit einigen schon fertigen Krystallen der Substanz, zu Krystallen erstarrt. Ausbeute 2 g.

Die Substanz ist in kaltem Alkohol etwas schwer, in heissem sehr leicht löslich — Unterschied von Dibromindon — und fällt bei vorsichtigem Wasserzusatz in hübschen hellgelblichen Blättchen aus, welche bei 129—130° schmelzen. In Eisessig und in Benzol löst sie sich leicht. Mit alkoholischem Kali, aber auch mit wässrigem oder mit Barytwasser giebt sie prachtvolle Purpurfärbung. Sie erwies sich als stark bromhaltig.

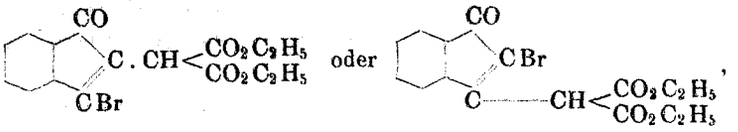
0.1876 g Sbst.: 0.3633 g $CO_2$, 0.0710 g $H_2O$.
0.1789 g Sbst.: 0.0913 g AgBr.

$C_{16}H_{15}BrO_5$. Ber. C 52.32, H 4.08, Br 21.80.
Gef. » 52.82, » 4.21, » 21.72.

Die Substanz bildet sich also durch Austritt von 1 Molekül Bromwasserstoff aus gleichen Molekülen Dibromindon und Malonsäureäthylester nach der Gleichung:

$$C_9H_4Br_2O + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaOC_2H_5 = NaBr + C_{16}H_{14}NaBrO_5 + 2C_2H_6O.$$

Sie könnte die Constitution:

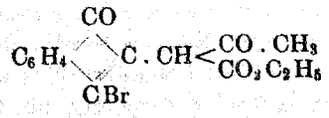


aber auch wohl statt der Keton- eine Enol-Formel besitzen, worüber die weitere Untersuchung Licht bringen dürfte. Vorläufig mag sie als Bromindonmalonsäureäthylester bezeichnet werden. Von ihren Eigenschaften soll noch hervorgehoben werden, dass ihre alkoholisch-wässrige Lösung, ähnlich einer verdünnten Carminsäurelösung, ein vortreffliches Reagens auf den Kalkgehalt des Leitungswassers ist. Beizen oder Wolle färbt sie nicht.

In den Mutterlaugen vom Bromindonmalonsäureester befand sich eine ähnliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung, welche weniger Brom enthält und aus 2 Molekülen Dibromindon und 1 Molekül Malonsäureester entstanden zu sein scheint. Sie wird zugleich mit dem bromfreien Endproduct demnächst näher studirt werden.

Nicht allein die verschiedenen Ester der Malonsäure geben dieselbe schöne Reaction wie der Aethylester, vielmehr verhalten sich auch Acetessigester und Benzoylessigester ganz analog.

Bromindonacetessigsäureäthylester, $C_{15}H_{13}BrO_4$, analog der Malonsäureverbindung dargestellt, könnte etwa die Constitution



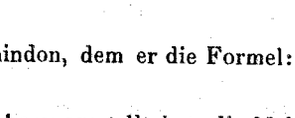
haben (vergl. auch oben), bildet kleine, gelbe, kuglige Krystallaggregate, die bei 80—82° schmelzen und schön purpurrothe Alkalilösungen geben.

0.1828 g Sbst.: 0.3547 g $CO_2$, 0.0702 g $H_2O$.
0.1801 g Sbst.: 0.1035 g AgBr.

$C_{15}H_{13}BrO_4$. Ber. C 53.41, H 3.56, Br 23.74.
Gef. » 52.92, » 4.26, » 24.45.

Die Benzoylessigesterverbindung wurde bisher analysenrein noch nicht erhalten. Methyl- und Benzyl-Acetessigester geben mit alkoholischem Dibromindon und Natriumalkoholat auch Farbreactionen, die aber sehr schnell durch Blau und Grün verlaufen, sodass sie noch nicht gefasst werden konnten. Mehr oder weniger scheint die Reaction daher den zwischen Carbonylen befindlichen Methylenwasserstoffen eigen zu sein.

Ich hatte nun erwartet, dass $\alpha$- und $\beta$-Bromcarmin sich entsprechend ihrer dem Dibromindon nahestehenden Constitution diesem analog verhalten und schöne Farbstoffe liefern würden. Dies ist aber

nicht der Fall, sie reagiren mit Natriummalonsäureestern u. s. w. nicht. Möglicherweise liegt dies an sterischen Verhältnissen. Aber auch dem Dibromindon so nahestehende Verbindungen, wie Roser's Oxybromindon, dem er die Formel:  zuschreibt, zeigen, wie sich herausgestellt hat, die Malonsäureesterreaction nicht mehr.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

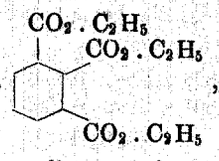
---

## 352. Fritz Ephraim: Ueber Diketohydrindencarbonsäure.

(Eingegangen am 3. August.)

Angesichts der von C. Liebermann und H. Voswinckel[1]) ausgesprochenen Vermuthung, dass der Farbstoff der Cochenille ein Glied der Inden- bezw. Diinden-Gruppe sein könnte, gewinnt die Untersuchung von Verbindungen dieser Gruppe ein neues Interesse. Weil ferner in der Carminsäure vermuthlich auch Carboxyl enthalten ist, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, entsprechend der bekannten Synthese des Natriumdiketohydrindencarbonsäureesters von Wislicenus und Kötzle[2]), welche auf der Reaction des Phtalsäureesters und Essigesters gegen Natrium beruht, dieselbe Reaction mit Hemimellithsäureester statt des Phtalsäureesters zu versuchen.

Hemimellithsäure ist nach der Methode von Graebe und Leonhardt[3]) nicht allzu schwer zugänglich. Um zum

Hemimellithsäuretriäthylester,  ,

zu gelangen, ist es nicht nöthig, die Säure selbst erst fertig darzustellen; man kann vielmehr das bei der Darstellung der Hemimellithsäure als Zwischenproduct erhaltene, zweifach saure Kaliumsalz verwenden. Dies wird mittels Kalilauge in das neutrale Salz übergeführt, und aus diesem in üblicher Weise das dreibasische Silbersalz gewonnen. Das völlig getrocknete Silbersalz geht in ätherischer Suspension durch Jodäthyl in wenig Stunden in den neutralen Ester

[1]) Diese Berichte 30, 1738.
[2]) Diese Berichte 10, 1553; Ann. d. Chem. 246, 347; 252, 72.
[3]) Ann. d. Chem. 290, 217.

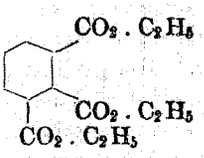
über, der beim Verdampfen des abfiltrirten Aethers als farbloses Oel zurückbleibt, das bald zu schönen Krystallen erstarrt. Der in Aether und Alkohol leicht lösliche Hemimellithsäuretriäthylester schmilzt bei 39°.

0.1790 g Sbst.: 0.4005 g $CO_2$, 0.1007 g $H_2O$.

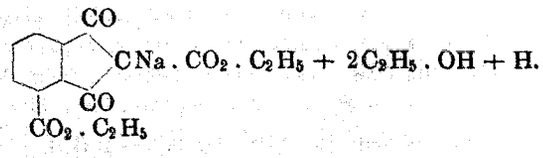
$C_{15}H_{18}O_6$. Ber. C 61.22, H 6.12.
Gef. » 61.09, » 6.25.

### Condensation von Hemimellithsäuretriäthylester mit Natrium und Essigester.

Erhitzt man auf dem Wasserbade 10 g Hemimellithsäureester mit 1.5 g drahtförmigem Natrium, unter allmählicher Zugabe von 6—7 g Essigester, so tritt, entsprechend dem von Wislicenus und Kötzle für Phtalsäureester Gefundenen, nach der Gleichung:



$$+ Na + CH_3 . CO_2 . C_2H_5$$

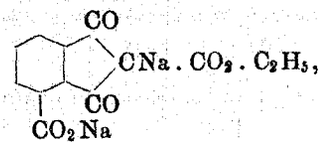


Condensation zu

Natriumdiketohydrindendicarbonsäurediäthylester

ein.

Zugleich aber verseift das entstehende Natriumalkoholat theilweise die am Benzolkern stehende $CO_2 . C_2H_5$-Gruppe, sodass man neben dem Natriumsalz des Diketohydrindendicarbonsäurediesters auch das Dinatriumsalz des Dicarbonsäuremonoesters,



erhält.

Die Trennung und Reinigung dieser beiden Salze, die zuerst viele Schwierigkeiten bot, lässt sich in folgender Weise bewerkstelligen: Aus der Lösung des Reactionsgemisches, die durch Aufkochen mit Wasser erhalten wird, scheidet sich — oft erst nach tagelangem Stehen — das Diestersalz in schön gelben, mikroskopischen

Kryställchen aus. Es ist nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser rein und enthält, bei 80° getrocknet, noch ein Molekül Krystallwasser, das bei 125° entweicht.

0.2040 g Sbst., getr. bei 80°, verloren bei 125°: 0.0110 g $H_2O$.
$C_{15}H_{13}O_6Na + H_2O$. Ber. $H_2O$ 5.45. Gef. $H_2O$ 5.38.

0.1736 g Sbst., getr. bei 80°: 0.3476 g $CO_2$, 0.0664 g $H_2O$.
$C_{15}H_{13}O_6Na + H_2O$. Ber. C 54.54, H 4.54.
Gef. » 54.61, » 4.25.

0.1672 g des entwässerten Salzes gaben: 0.0386 g $Na_2SO_4$.
$C_{15}H_{13}O_6Na$. Ber. Na 7.37. Gef. Na 7.45.

Das in dem Filtrat des Diestersalzes befindliche

Dinatriumsalz des Monoesters

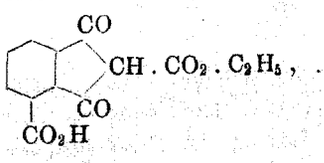
muss von dem gleichfalls in Lösung befindlichen Aetznatron, sowie dem gebildeten Natriumacetessigester und halb verseiften oder unangegriffenen Hemimellithsäureester getrennt werden. Dies geschieht, indem man die Lösung mit Kohlensäure übersättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne dampft und den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol extrahirt. Das zurückbleibende Gemisch von Natriumcarbonaten und Monoestersalz wird durch siedenden absoluten Alkohol getrennt, aus dem das gelöste Estersalz beim Verdunsten als weissgelbes krystallinisches Pulver ausfällt. Bei 110° getrocknet gaben:

0.1473 g Sbst.: 0.2740 g $CO_2$, 0.0378 g $H_2O$.
$C_{13}H_8O_6Na_2$. Ber. C 50.98, H 2.62.
Gef. » 50.71, » 2.85.

0.2735 g Sbst.: 0.1243 g $Na_2SO_4$.
$C_{13}H_8O_6Na_2$. Ber. Na 15.03. Gef. Na 14.75.

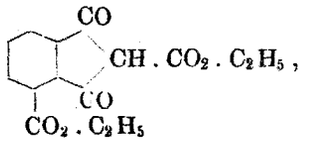
Mono- und Di-Estersalz der Diketohydrindendicarbonsäure sind sich äusserlich sehr ähnlich, unterscheiden sich aber sowohl durch ihre eigene Löslichkeit — das Monoestersalz ist sehr leicht, das Diestersalz schwer in kaltem Wasser löslich —, wie durch die Eigenschaften ihrer Säuren. Der

Diketohydrindendicarbonsäure**mono**ester,




fällt beim Ansäuern der wässrigen Lösung seines Natriumsalzes ölig aus und zersetzt sich beim Versuch, ihn zu isoliren. Der

Diketohydrindendicarbonsäurediester,



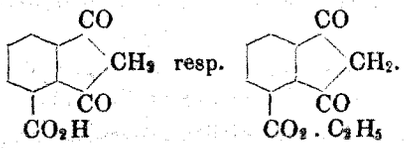
dagegen erstarrt, freigemacht, in wenigen Secunden zu voluminösen, hellgelben Nädelchen, die sich mit kaltem Wasser auswaschen lassen. Temperaturerhöhung darf man beim Trocknen derselben nicht anwenden. Im Vacuum bis zur Constanz getrocknet, enthielt die Substanz noch ein Molekül Wasser.

0.2009 g Sbst.: 0.4352 g $CO_2$, 0.0906 g $H_2O$.

$C_{15}H_{14}O_6 + H_2O$. Ber. C 58.44, H 5.19.
Gef. » 59.08, » 5.02.

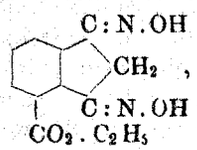
Beim Kochen der angesäuerten Lösungen beider Säuren wird die an den Indenkern gebundene Carboxäthylgruppe rasch verseift und unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure entsteht:

Diketohydrinden-*o*-carbonsäure resp. deren Aethylester:



Diese condensiren sich aber so leicht weiter, dass ich sie nicht zu isoliren vermochte. Dagegen gelang mir die Darstellung eines Derivats der Diketoverbindung, indem ich die Lösung des Natriumdiketohydrindendicarbonsäurediesters mit Säure versetzte, einen Augenblick aufkochte, nach dem Erkalten von abgeschiedenem Harz abfiltrirte, und dem mit Soda schwach alkalisch gemachten Filtrat Hydroxylamin zusetzte. Nach 24-stündigem Stehen fällt der

Diketoximhydrinden-*o*-carbonsäureester,



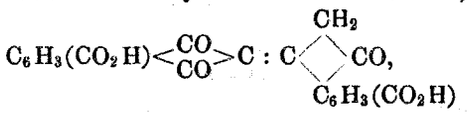
in weissen Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser bei 186° schmelzen.

0.1609 g Sbst.: 16.6 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{12}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 11.29. Gef. N 11.64.

Durch Condensation von je zwei Molekülen Diketohydrindencarbonsäure gelangt man zur

Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure,



doch geht diese Reaction nicht so einheitlich von Statten, wie die Bildung von Anhydrobisdiketohydrinden aus Diketohydrinden. Vielmehr erhielt ich lange Zeit stets ein untrennbares Gemisch einer geringen Menge der gewünschten Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure, mit einer überwiegenden Menge eines in Alkali mit brauner Farbe löslichen Productes, das sich später als eine Dianhydrobisdiketohydrindencarbonsäure erwies. Diese Dianhydrobissäure entsteht immer bei Gegenwart von Schwefelsäure, sowie bei längerem Kochen, ihre Bildung unterbleibt aber, wenn man statt Schwefelsäure Salzsäure zu Lösungen von Natriumdiketohydrindencarbonsäureester setzt und, sobald beim Kochen die Anhydrosäure sich gebildet hat, diese abfiltrirt. Das Filtrat kann noch mehrmals in gleicher Weise behandelt werden. Die Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure erhält man hierbei in dunkelgrünen Flocken, die zu einem dunklen Pulver eintrocknen.

0.1515 g Sbst.: 0.3701 g $CO_2$, 0.0403 g $H_2O$.

$C_{20}H_{10}O_7$. Ber. C 66.60, H 2.76.
Gef. » 66.61, » 2.96.

Die Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure zeigt wegen der freien Carboxylgruppen eine viel grössere Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln, als das prototype Anhydrobisdiketohydrinden und ist auch in Wasser merklich löslich. Die Farbe ihrer Alkalisalze ist rothviolet, mit Bleiessig und Silbernitrat liefert sie violette Niederschläge. Ein Beizenfarbstoff ist sie nicht, dagegen färbt sie Wolle violet.

Dianhydrobisdiketohydrindencarbonsäure, $C_{20}H_8O_6$,

entsteht, wenn man eine Lösung von Natriumdiketohydrindencarbonsäureester mit Schwefelsäure statt mit Salzsäure ansäuert und kocht. Es scheidet sich dabei sehr bald ein Oel ab, das beim Erkalten harzig erstarrt und in Alkali mit brauner, in Eisessig und Alkohol mit grüner Farbe löslich ist. Zur Reinigung wird die Substanz in Alkali gelöst und mit Säure wieder gefällt, wobei sie in grünen Flocken ausfällt; diese Operation wird mehrmals wiederholt.

0.1982 g Sbst.: 0.5020 g $CO_2$, 0.0583 g $H_2O$.
0.1876 g Sbst.: 0.4790 g $CO_2$, 0.0417 g $H_2O$.

$C_{20}H_8O_6$. Ber. C 69.76, H 2.33.
Gef. » 69.07, 69.62, » 2.65, 2.45.

Dass die Anhydridbildung zwischen der Methylen- und einer Keto-Gruppe und nicht mittels der Carboxyle vor sich geht, ergiebt sich daraus, dass die Substanz eine zweibasische Säure darstellt, wie die Analyse ihres Silbersalzes zeigt:

0.1720 g Sbst.: 0.0668 g Ag.

$C_{20}H_6O_6Ag_2$. Ber. Ag 38.71. Gef. Ag 38.84.

Auch beim Anhydrobisdiketohydrinden haben Wislicenus und Reitzenstein eine solche Weitercondensation beobachtet [1]), die allerdings schwerer eintritt, als bei unserer Carbonsäure. Dieselben erhielten durch verschiedene Condensationsmittel einen rothen Körper, neben geringen Mengen eines gelben. Während sie letzteren nicht rein isoliren konnten, erkannten sie den rothen als Dianhydrobisdiketohydrinden, dessen Analogon die Dianhydrobisdiketohydrindencarbonsäure ist. Allerdings konnte ich die Angabe, dass Anhydrobisdiketohydrinden mit concentrirter Schwefelsäure intermediär den gelben Körper bilde, nicht bestätigen; der gelbe Körper — der übrigens bei Anwendung anderer Condensationsmittel entsteht — war wohl in diesem Falle mit dem unveränderten Anhydrobisdiketohydrinden verwechselt worden, und daher rührt wohl auch die irrthümliche Angabe, dass er bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure in den rothen übergehe. Dagegen habe ich gefunden, dass der rothe Körper sich durch Kochen in alkoholischer Suspension quantitativ in den gelben überführen lässt, der sich dabei in eigelben Flocken rein abscheidet. Er ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, aus siedendem Xylol erhält man ihn in haarfeinen Nädelchen, die bei 320° noch nicht schmelzen.

0.1727 g Sbst.: 0.5282 g $CO_2$, 0.0531 g $H_2O$.

0.1771 g Sbst.: 0.5425 g $CO_2$, 0.0550 g $H_2O$.

$C_{36}H_{16}O_4$: Ber. C 84.40, H 3.13.
Gef. » 83.57, 84.31, » 3.44, 3.37.

Die gelbe Verbindung besitzt also dieselbe Zusammensetzung wie die rothe; beide mögen sich sterisch oder durch die Grösse des Moleküls unterscheiden. Eine Molekulargewichtsbestimmung ist wegen der Schwerlöslichkeit der Körper nicht ausführbar.

Während der gelbe Körper, selbst nach mehrstündigem Kochen, aus Anilinlösung unverändert ausfällt, geht der rothe Körper mit primären und secundären Aminen unter Wasseraustritt sehr leicht Verbindungen ein. Das

Anilidodianhydrobisdiketohydrinden, $C_{42}H_{21}O_3N$,

entsteht beim Lösen von rothem Dianhydrobisdiketohydrinden in

[1]) Ann. d. Chem. 277, 372. Ausserdem: Dissertation von Reitzenstein.

warmem Anilin, aus dem es beim Erkalten auf Alkoholzusatz als orangegelbes Pulver ausfällt.

0.1552 g Sbst.: 3.5 ccm N (24°, 759 mm).
0.1894 g Sbst.: 4.2 ccm N (21°, 757 mm).
0.1632 g Sbst.: 0.5108 g $CO_2$, 0.0475 g $H_2O$.

$C_{12}H_{21}O_3N$. Ber. C 85.52, H 3.58, N 2.38.
Gef. » 85.36, » 3.49, » 2.54, 2.53.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

## 353. Josef Landau: Ueber Dimethoxydiketohydrinden und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 3. August.)

Um für den von C. Liebermann und H. Voswinckel[1]) angenommenen constitutionellen Zusammenhang zwischen dem Cochenillefarbstoff und der Diketohydrindengruppe weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, und namentlich zu erforschen, ob die farbigen Diketohydrindenverbindungen durch orthoständige Hydroxyle in beizenfärbende Farbstoffe übergeführt werden können, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, die Bildungsweise und das Verhalten von Diketohydrindenen zu studiren, bei denen an Stelle des Phtalsäureesters in der Wislicenus-Kötzle'schen Reaction Hemipinsäureester (*o*-Dimethoxy-*o*-phtalsäureester) zur Verwendung käme.

Für die Gewinnung von Hemipinsäureester benutzte ich, da bei der Darstellung aus der Säure mittels Alkohol und Salzsäure[2]) die Ausbeute zu wünschen lässt, die Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl. So entsteht er fast glatt, indem sich nur noch eine geringe Menge an α-Hemipinestersäure als Nebenproduct bildet, die aber durch Ueberführung in ihr Silbersalz und neue Behandlung mit Jodäthyl auch noch auf neutralen Ester zu Gute gemacht werden kann. Man erhält ihn so in einer Ausbeute von 95 pCt. Reinsubstanz vom Schmp. 72°.

0.1822 g Sbst.: 0.3976 g $CO_2$, 0.1094 g $H_2O$.

$C_{14}H_{18}O_6$. Ber. C 59.57, H 6.38.
Gef. » 59.52, » 6.67.

### Condensation von Hemipinsäureester und Essigsäureester mittels Natrium.

Die Condensation dieser Substanzen verläuft entsprechend und in demselben Sinne wie in dem analogen Falle von Wislicenus und

[1]) Diese Berichte **30**, 1731.
[2]) Monatshefte f. Chemie **11**, 539.

Kötzle[1]); die Reindarstellung der einzelnen Körper verursachte jedoch nicht unbedeutende Schwierigkeiten.

20 g Hemipinsäurediäthylester (1 Mol.) und 3.25 g Natriumhydrat werden unter allmählichem Hinzufügen von 14 g Essigsäureäthylester (ca. 2½ Mol.), welcher im Ueberschuss angewendet wird, auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung des Natriums erwärmt, was in der Regel 5—6 Stunden in Anspruch nimmt. Das gelb gefärbte Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zum Brei, wird unter absolutem Aether zerrieben und mit demselben gut ausgewaschen, zwecks Entfernung von überschüssigem Essigester und event. nicht in Reaction getretenem Hemipinsäureester. Das pulvrige Rohproduct wird sodann in kochendem Wasser gelöst, die Lösung einige Minuten im Sieden erhalten, dann zur Abstumpfung der eingetretenen alkalischen Reaction mit Kohlensäure übersättigt und zur Staubtrockne eingedampft. Der pulverisirte Rückstand wird mit kaltem absolutem Alkohol unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, wobei der letztere unter Dunkelfärbung nicht näher untersuchte Verunreinigungen aufnimmt. Das abfiltrirte Pulver wird schliesslich am Soxhlet'schen Extractionsapparate mit wenig absolutem Alkohol ausgekocht, wobei sich schon während der Extraction in dem Alkohol ein gelbes Krystallpulver ausscheidet, dessen Menge beim Erkalten sich noch bedeutend vermehrt und von dem noch eine weitere Portion durch Concentration der alkoholischen Mutterlauge gewonnen wird, sodass dessen Gesammtmenge 15 g = 70 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht.

Diese Verbindung ist das

Natriumsalz des Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylesters[2]), $\begin{matrix}(2)\\CH_3O\\CH_3O\\(1)\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}(3)\\CO\\CO\\(4)\end{matrix}>C(Na).CO_2C_2H_5$,

wie die folgenden Analysen bezeugen, zu denen nochmals aus Alkohol umkrystallisirte und bei 125° getrocknete Substanz verwandt wurde.

I. 0.1756 g Sbst.: 0.3601 g $CO_2$, 0.0845 g $H_2O$.
II. 0.1829 g Sbst.: 0.0426 g $Na_2SO_4$.
III. 0.2161 g Sbst.: 0.0507 g $Na_2SO_4$.

$C_{14}H_{13}O_6Na$. Ber. C 56.00, H 4.33, Na 7.67.
Gef. » 55.93, » 4.77, » 7.56, 7.61.

Das gelbe Natriumsalz erweist sich unter dem Mikroskop krystallinisch. In Wasser ist es leicht, weniger in siedendem und viel

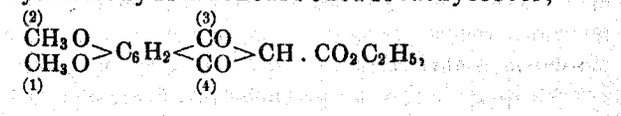
[1]) Ann. d. Chem. 246, 347.

[2]) Dasselbe wird in der Folge, der Kürze wegen, einfach als gelbes Natriumsalz bezeichnet werden.

schwieriger in kaltem Alkohol löslich; in Aether, Ligroïn und Benzol ist es unlöslich. Bei 250° verändert sich der Körper nicht, seine wässrige Lösung reagirt neutral.

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des gelben Natriumsalzes bildet sich der

Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester,



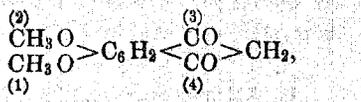
als schnell erstarrende, milchige Trübung. Beim Einhalten bestimmter Concentrationen kann man jedoch den Körper gut krystallisirt erhalten.

1 g gelbes Natriumsalz wird in 30 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und im Eisschrank stehen gelassen. Unter diesen Bedingungen scheidet sich nach einigen Stunden der Ester in Form feiner, gelber, gut ausgebildeter Nadeln aus, die gleich analysenrein sind und bei 58° unter Zersetzung schmelzen.

0.2246 g vacuumexsiccatortrockne Subst.: 0.4974 g $CO_2$, 0.1077g $H_2O$.

$C_{14}H_{14}O_6$. Ber. C 60.43, H 5.04.
Gef. » 60.31, » 5.33.

Der Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester ist in Aether, Alkohol, Benzol und Aceton leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser und heissem Ligroïn. Kochendes Wasser zersetzt ihn; überhaupt ist der Körper sehr unbeständig und zerfällt leicht in Dimethoxydiketohydrinden, Kohlensäure und Alkohol. In der alkoholischen Lösung des Esters verursacht Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. Gegen Alkalien ist der Ester beständiger, indem sich das gelbe Natriumsalz zurückbildet.

Dimethoxydiketohydrinden, 

Dieser Körper, die Stammsubstanz der eben angeführten Verbindungen, bildet sich mit Leichtigkeit aus dem Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureester resp. dessen Natriumsalz.

Erwärmt man eine mit Salzsäure angesäuerte, concentrirte, wässrige Lösung des gelben Natriumsalzes auf dem Wasserbade, bis eine gelbbraune Ausscheidung bemerkbar wird (ca. $^1/_2$ St.), so scheiden sich nach dem Erkalten aus der heiss filtrirten Lösung schwach gelb gefärbte Nadeln des Dimethoxydiketohydrindens aus. In besserer Ausbeute (bis 75 pCt. der Theorie) bildet es sich, wenn man die

wässrige Lösung des gelben Natriumsalzes ansäuert, mit Aether gut durchschüttelt und mit demselben 12 Stunden stehen lässt.

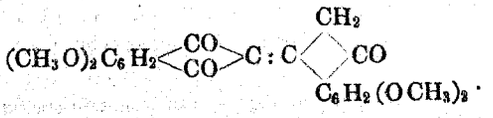
Beim Verdunsten der abgehobenen, gewaschenen und getrockneten, ätherischen Lösung scheidet sich der Körper in farblosen oder schwach gefärbten Nadeln aus, die aus sehr viel siedendem Ligroïn, event. unter Anwendung von Blutkohle, umkrystallisirt werden können. Der Körper bildet alsdann feine silberglänzende Nädelchen vom Schmp. 113—115°. Zur Analyse wurde er im Vacuumexsiccator getrocknet.

I. 0.1757 g Sbst.: 0.4108 g $CO_2$, 0.0884 g $H_2O$.
II. 0.1825 g Sbst.: 0.4321 g $CO_2$, 0.0882 g $H_2O$.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.08, H 4.85.
Gef. » 63.76, 64.58, » 5.59, 5.37.

Das Dimethoxydiketohydrinden ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Aceton löslich, sehr schwer löslich in Ligroïn. Verdünnte Alkalien lösen es mit gelber Farbe unter Bildung eines Natriumsalzes.

Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden,



Beim langsamen Erhitzen des Dimethoxydiketohydrindens über seinen Schmelzpunkt verliert es Wasser und bildet Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden. Dieser Vorgang scheint fast quantitativ beim Erhitzen auf 150° zu verlaufen.

Dieselbe Condensation erleidet das Dimethoxydiketohydrinden beim längeren Kochen mit verdünnten Säuren.

Zweckmässig wird die wässrige Lösung des gelben Natriumsalzes mit Salzsäure angesäuert und einige Stunden im lebhaften Sieden erhalten. Kurz nach Beginn des Kochens, sobald sich der ursprünglich ölig ausgefallene Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester wieder gelöst hat, zeigt sich eine grünlich-gelbe bis braune Ausscheidung, die sich im Laufe des Erhitzens vermehrt. Sie wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und aus siedender 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Hieraus scheidet sich die Verbindung in gelben Flocken aus, die unter dem Mikroskop als feine Nädelchen erscheinen. Sie schmilzt bei 205° unter Zersetzung. Ihr hervorragendstes Erkennungszeichen ist, dass sie sich in verdünntem Alkali und Ammoniak mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löst. Bei 125° getrocknet ergab sie:

I. 0.2113 g Sbst.: 0.5219 g $CO_2$, 0.0946 g $H_2O$.
II. 0.1981 g Sbst.: 0.4840 g $CO_2$, 0.0796 g $H_2O$.

$C_{22}H_{18}O_7$. Ber. C 67.05, H 4.57.
Gef. » 67.36, 66.63, » 4.97, 4.46.

Die Ausbeute betrug 60 pCt. der Theorie.

Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig löslich, in Wasser und Ligroïn unlöslich. Beizen färbt die wässrig-alkoholische Lösung nicht an.

Entsprechend der oben begründeten Absicht, ein Diketohydrindenderivat mit zwei orthoständigen Hydroxylen zu gewinnen, war es nur nöthig, in der vorstehenden Verbindung die Methyle der beiden Methoxylgruppen abzuspalten.

Liebermann und Wense [1]) haben bekanntlich in ganz analoger Weise aus dem nicht färbenden Condensationsproduct von Hemipinsäure und Hydrochinon das beizenfärbende Chinalizarin erhalten.

Durch 5-stündiges Erhitzen des Anhydrobisdimethoxydiketohydrindens mit rauchender Salzsäure (1.19) im Einschlussrohre auf 130° gelingt diese Abspaltung der Methyle. Der neue Körper stellt ein dunkelgrünes Pulver dar, welches in den üblichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich ist. Verdünnte Alkalien lösen ihn spielend mit rother Farbe. In concentrirter Schwefelsäure ist er mit kirschrother Farbe löslich. Die Analyse dieses Körpers steht noch aus, da er bisher in genügend analysenreinem Zustande nicht erhalten worden ist, doch stellt er zweifellos das gesuchte Tetroxyanhydrobisdiketohydrinden oder ein Anhydrid desselben dar. Der Erwartung entsprechend, erwies sich die Verbindung als ein kräftiger Beizenfarbstoff. Derselbe färbt die Thonerde- und Eisenoxyd-Beize in catechubraunen Tönen an, welche denen des Anthragallols oder der Rufigallussäure ähneln. Erwähnt sei hier, dass bereits v. Kostanecki [2]) aus Diketohydrinden und Protocatechualdehyd eine beizenfärbende Verbindung erhalten hat.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Ann. d. Chem. **240**, 297.
[2]) Diese Berichte **30**, 1185.

## 354. C. Liebermann: Notizen zur Allozimmtsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

### 1. Truxon aus Allozimmtsäure.

Mein in den vorhergehenden Abhandlungen begründetes Interesse an der Indongruppe führte mich von Neuem zu Versuchen, Ketoinden aus Zimmtsäure zu gewinnen, die aber wie die früheren anfangs scheitern zu sollen schienen. Mit Allozimmtsäure habe ich aber den gewünschten Erfolg theilweise erzielt.

Je 2 g Allozimmtsäure werden in einer eisgekühlten Achat-Reibschale mit einigen Gramm rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt verrieben und etwa 1 Stunde in der Eiskühlung gut bedeckt stehen gelassen. Dann lässt man die Feuchtigkeit der Luft einwirken, und trägt nach einigen Stunden die Mischung in Eiswasser ein.

Der abfiltrirte gelbliche Niederschlag wurde zur Entfernung der Säuren mit Sodalösung verrieben, und die zurückbleibende, mit Wasser gewaschene Substanz aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält Blättchen von schwach gelblichem Schimmer, etwa 10 pCt. von der angewendeten Allozimmtsäure (aus 15 g Allosäure 1.6 g).

0.1316 g Sbst.: 0.3979 g $CO_2$, 0.0561 g $H_2O$.
0.1883 g Sbst.: 0.5695 g $CO_2$, 0.0837 g $H_2O$.

$C_9H_6O$. Ber. C 83.03, H 4.61.
Gef. » 82.46, 82.47, » 4.74, 4.93.

Anfangs glaubte ich das gesuchte Indon vor mir zu haben; das Product verhielt sich aber in fast allen Stücken dem früher von Bergami und mir[1]) bei Behandlung von $\alpha$-Truxillsäure mit Schwefelsäure erhaltenen polymeren Truxon, $(C_9H_6O)_x$, gleich. Es schmilzt bei 294—295°, ist in Alkohol sehr schwer löslich, oxydirt sich nicht durch Kochen mit Chromsäure in Eisessig u. s. w. Einen Unterschied zeigte es darin, dass es in heissem Eisessig viel leichter löslich war, als das frühere Truxon, wie auch der directe Vergleich mit einem älteren Präparat bewies, und dass es beim gelinden Erwärmen mit alkoholischem Kali eine hübsch violette Lösung gab, die mich besonders frappirte. Letztere Reaction rührte aber offenbar von einem Nebenproduct her, welches sich gleichzeitig mit dem Truxon aus der Allozimmtsäure gebildet hatte, und das als eine gelbe, krystallinische Substanz von viel grösserem Tinctionsvermögen gegen alkoholisches Kali in kleiner Menge aus der Mutterlauge vom Umkrystallisiren erhalten werden konnte. Wahrscheinlich ist das Neben-

[1]) Diese Berichte 22, 785 u. 23, 317.

product dieselbe Substanz, welche die schon von Bergami und mir beschriebene, schön blaue Kalischmelze des Truxons ergiebt.

Nach dem Behandeln des neuen Truxons mit Chromsäure in Eisessig verschwand diese Reaction gegen alkoholische Kalilösung. Die leichtere Löslichkeit in Eisessig mag wohl in der Abscheidungsform der Substanz liegen und ist wohl kein genügender Grund, die beiden Truxone, deren Mischung denselben Schmelzpunkt wie die Einzelsubstanzen zeigte, für verschieden zu erklären.

Genauere Versuche mit Zimmtsäure zeigten übrigens nun, dass auch diese unter denselben Bedingungen, allerdings nur Spuren, Truxon giebt. Aus 10 g Zimmtsäure wurde 0.01 g = 0.1 pCt. Truxon erhalten.

Diese verhältnissmässig leichte Truxonbildung der Allozimmtsäure im Gegensatz zur Zimmtsäure ist stereochemisch nicht ohne Interesse. Die Indonbildung giebt nämlich in der That ein gutes Kennzeichen ab zur Erkennung der Allozimmtsäuren. Schon Roser giebt an, dass nur die sogenannte $\beta$-Dibromzimmtsäure vom Schmp. 100° Dibromindon giebt, ohne allerdings, wie ich es gethan, die Indonreaction zur Trennung zu benutzen, wo es darauf ankommt, die $\alpha$-Dibromzimmtsäure (Schmp. 139°) sogleich ganz rein zu bekommen.

Eine zweimalige Behandlung eines Gemisches der $\alpha$- und $\beta$-Säure mit concentrirter Schwefelsäure ergab reine $\alpha$-Dibromzimmtsäure vom Schmp. 137—138°. Ebenso giebt von den Glaser'schen Monobromzimmtsäuren nur die der Alloreihe angehörige, bei 120° schmelzende, sogenannte Glaser'sche $\beta$-Säure ($\alpha$-Bromallozimmtsäure[1]) ein Anhydroproduct, dem Leuckart[2]), der diesen Unterschied der beiden Isomeren feststellte, zwar die Formel $C_{17}H_{12}Br_2O_2$ giebt, das aber ein Monobromtruxon, $(C_9H_5BrO)_x$, sein dürfte.

Aus diesen Indonbildungen folgt von Neuem die sterische Formel:

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . H$$
$$CO_2H . C . H$$

für die Allozimmtsäuregruppe.

Wegen ihrer Truxonbildung wird man der $\alpha$-Truxillsäure eine der Formeln 2, 5 oder 6 meiner Uebersichtstabelle[3]) über die sterischen Truxillsäureformen zuschreiben müssen.

### 2. Ueber Erlenmeyer's Iso- aus Allo-Zimmtsäure.

E. Erlenmeyer sen.[4]) hat die Angabe gemacht, dass Allozimmtsäure in bromzinkhaltiger alkoholischer Lösung sich in seine »künstliche« — zum Unterschied von meiner »natürlichen« — Iso-

[1]) Siehe auch diese Berichte **20**, 1577 u. **28**, 136.
[2]) Diese Berichte **15**, 17. [3]) Diese Berichte **23**, 2516.
[4]) Ann. d. Chem. **287**, 1.

zimmtsäure umwandelt. Da mir viel daran liegen musste, diese Isozimmtsäure persönlich kennen zu lernen, und sie womöglich weiter zu verfolgen, als dies Erlenmeyer bei den sehr kleinen Mengen Allozimmtsäure, die er dem Versuch opferte, vermochte, habe ich nach Erlenmeyer's Vorschrift und einigen privaten Angaben desselben mehrere Versuche in Gang gesetzt. Nur ganz reine Allozimmtsäure kam zur Verwendung. Um bei dem sehr subtilen Verhalten der Isozimmtsäure Witterungseinflüsse soviel wie möglich auszuschliessen, sind nach einigen vergeblichen Vorversuchen die Versuche über das ganze Jahr ausgedehnt und im Dunkeln theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils im Eisschrank ausgeführt worden. Bei den drei Hauptversuchen, die mit je 10 g Allozimmtsäure angestellt wurden und sich

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| von | Anfang | Juni | bis | Ende | Juli 1895 |
| » | » | März | » | » | April 1896 |
| » | » | October 1897 | » | » | März 1898 |

ausdehnten, wurde auch die Zeit, nach der die alkoholische Lösung der Vorschrift gemäss mit Wasser versetzt wird, mehrfach variirt. Durch den Wasserzusatz wurde, entsprechend Erlenmeyer's Angaben, auch ein Oel ausgeschieden, das mehr oder weniger langsam mit der Zeit zu schönen Krystallen erstarrte. Die Mutterlaugen gaben dann allmählich neue Mengen von krystallisirendem Oel oder gleich von Krystallen, die vielfach sehr schön ausgebildet waren.

In fast allen Fällen schmolzen die Krystalle scharf bei 67—68°, dem Schmelzpunkt der Allozimmtsäure, nie unter 60°, was auf nur minimale Spuren von Verunreinigungen schliessen lässt. Meist waren die Krystalle, welche völlig klar waren und auch beim Herausnehmen und Aufbewahren klar blieben, schon mit blossem Auge als Allozimmtsäure zu erkennen. Hr. Dr. A. Fock hatte wiederum die grosse Liebenswürdigkeit, eine grosse Anzahl Anschüsse, so wie sie sich ergaben, krystallographisch zu durchmustern, wobei er wohl bisweilen verschiedene Ausbildung, aber nur die Krystallform der Allozimmtsäure fand. Nur einmal erhielt ich aus den letzten Mutterlaugen einige Kryställchen, welche beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit porzellanartig wurden, sie erwiesen sich aber als ein Zinksalz.

Somit ist es mir niemals gelungen, meine Allo- in künstliche Iso-Zimmtsäure überzuführen. Für das Nacharbeiten reicht daher offenbar die vorhandene Vorschrift nicht aus, und es wäre daher sehr dankenswerth, wenn dieselbe von Hrn. Erlenmeyer noch etwas ergänzt würde, wofür ich gern mit einiger Allozimmtsäure zur Verfügung stehe.

Bei der Gelegenheit habe ich auch einige Versuche des Zusammenauskrystallisirens von Zimmtsäure und Allozimmtsäure gemacht,

um etwa zu den Erscheinungen der Isosäure zu kommen. Aetherische, mit Ligroïn versetzte Lösungen wurden am Boden enger, hoher Cylinder der langsamen freiwilligen Verdunstung überlassen. Oft bekommt man, wie zu erwarten, ölige, schwer erstarrende Rückstände. Bei einer Mischung mit 6 pCt. Zimmtsäure ergab sich ein grosser, stark geschichteter Krystall von Allozimmtsäure, umgeben von einer verworrenen Krystallisation von Zimmtsäurenadeln. Die Versuche blieben also negativ.

### 3. Haltbarkeit der Allosäuren.

Allozimmtsäure und allozimmtsaures Anilin halten sich im Dunkeln seit 4 Jahren, letztere Verbindung auch im diffusen Licht unverändert; Allocinnamylidenessigsäure zeigte nach 2-jähriger Aufbewahrung im Dunkeln, fractionirt krystallisirt, noch in allen Fractionen den richtigen Schmelzpunkt 138°.

---

## 355. J. Kersten: Ueber einige Condensationen von Aldehyden mit Hydrocotarnin.

(Eingegangen am 3. August.)

Gelegentlich seines Aufbaues des Isonarcotins aus Hydrocotarnin und Opiansäure[1]) hat C. Liebermann gezeigt, dass unter ähnlichen Bedingungen auch Benzaldehyd sich mit Hydrocotarnin zu einer alkaloïdartigen Verbindung vereinigt. Es war daher zu erwarten, dass Hydrocotarnin allgemeiner so mit aromatischen Aldehyden reagiren würde. Ich wurde daher von Hrn. Professor Liebermann veranlasst, in dieser Richtung Versuche anzustellen, die mich auch nach Ueberwindung mehrfacher Schwierigkeiten zu einer Anzahl neuer Basen geführt haben.

Da die Condensationsproducte bei Anwendung der 73-procentigen Schwefelsäure vielfach verharzten und in Folge dessen schwer zu reinigen waren, habe ich an Stelle der Schwefelsäure mit Erfolg rauchende Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 benutzt. Erwähnenswerth ist, dass sich hierbei die verschiedenen Aldehyde unter denselben Versuchsbedingungen dem Hydrocotarnin gegenüber verschieden verhalten, sowohl den reagirenden Molekülzahlen als der Wasserabspaltung nach. Die so entstehenden Basen sind alle äusserst schwer verbrennlich; die Analysen müssen daher mit Bleichromat ausgeführt werden.

Da ich aus Hydrocotarnin und Benzaldehyd bei Anwendung der rauchenden Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure nicht das Lieber-

[1]) Diese Berichte 29, 183.

mann'sche Oxybenzylhydrocotarnin[1]) erhielt, sondern einen Körper, welcher aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Hydrocotarnin unter Austritt von 1 Mol. Wasser entsteht, liess ich auch Hydrocotarnin und Opiansäure bei Gegenwart rauchender Salzsäure auf einander einwirken, um so möglicherweise zu einem isomeren Isonarcotin bezw. zum Narcotin selbst zu gelangen. Ich gelangte indessen auch so nur zum Isonarcotin.

Da die im Folgenden benutzten Reactionen alle in ähnlicher Weise ausgeführt wurden und verlaufen, soll hier eine derselben als Beispiel ausführlicher geschildert werden. Aequimolekulare Mengen Hydrocotarnin und Opiansäure wurden im Mörser innig mit einander gemengt und in ihr 5—6-faches Gewicht rauchender Salzsäure eingetragen. Das Ganze wurde im Wasserbade in einem Rohr auf 60—70° erwärmt (nicht höher, damit keine Methyle aus der Opiansäure abgespalten werden), bis nach dem Erkalten keine Opiansäure, die in rauchender Salzsäure schwer löslich ist, mehr ausfiel. Nach 1—2-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die klare, hellgelbe Lösung auf ungefähr das Zehnfache ihres ursprünglichen Volumens mit Wasser verdünnt und langsam in überschüssige Sodalösung eingetragen. Es fiel ein fast weisser flockiger Niederschlag aus, der sich leicht zusammenballt und sich an der Luft leicht bräunt. Er ist in Ligroïn, Alkali, Ammoniak und Alkalicarbonaten unlöslich, in Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen Blättchen, welche bei 194° schmelzen. In reiner, salpetersäurefreier, concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit schön rother Farbe. Bei längerem Kochen mit Barytwasser geht sie in Lösung und fällt, nach dem Ausfällen des überschüssigen Barythydrats, auf Zusatz von Soda wieder unverändert aus. Aus den Analysen, der Methoxylbestimmung und aus dem ganzen Verhalten geht die Identität dieses Körpers mit Isonarcotin hervor.

0.1910 g Sbst.: 0.4430 g $CO_2$, 0.0990 g $H_2O$.
0.2010 g Sbst.: 6.2 ccm N (19.5°, 758.5 mm).

$C_{22}H_{23}NO_7$. Ber. C 63.92, H 5.57, N 3.39.
Gef. » 63.24, » 5.75, » 3.54.

Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{23}NO_7 . HCl)_2, PtCl_4$, ist ein hellgelber, flockiger Niederschlag.

0.1665 g Sbst. (getr. bei 140°): 0.0265 g Pt.

$(C_{22}H_{23}NO_7 . HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 15.72.
Gef. » 16.01.

Das Golddoppelsalz ist ein schwach braun gefärbter, flockiger Niederschlag.

[1]) Diese Berichte 29, 2045.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.2685 g Sbst.: 0.45975 g AgJ = 0.0606 g ($OCH_3$).

0.2485 g Sbst.: 0.4280 g AgJ = 0.0564 g ($OCH_3$).

$C_{22}H_{23}NO_7$ = 3($OCH_3$)-Gruppen im Molekül. Ber. ($OCH_3$) 22.51.
Gef. » 22.56, 22.69.

Die Condensationen mit den übrigen Aldehyden wurden nur insofern verändert, als vor dem Eintragen der verdünnten salzsauren Lösung in überschüssige Sodalösung der nicht in Reaction getretene Aldehyd durch Ausäthern entfernt wurde.

Die Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Hydrocotarnin verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\CHO\end{matrix} + C_{12}H_{15}NO_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\CH(OH).C_{12}H_{14}NO_3\end{matrix}$$

Das Condensationsproduct wird aus der verdünnten salzsauren Lösung, nach Verjagen des Aethers, durch Eintragen in überschüssige Sodalösung in schwach gelb gefärbten Flocken gefällt. Es ist in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, in Aether, Ligroïn, Alkalien und Alkalicarbonaten unlöslich und fällt aus der alkoholischen Lösung durch Ausspritzen mit Wasser krystallinisch aus. Die Base löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Schmp. 170—171°.

0.2030 g Sbst.: 0.45875 g $CO_2$, 0.1010 g $H_2O$.

0.1980 g Sbst.: 0.44825 g $CO_2$, 0.1010 g $H_2O$.

0.1980 g Sbst.: 13 ccm N (19.5°, 760.8 mm).

$C_{19}H_{20}N_2O_6$. Ber. C 61.29, H 5.37, N 7.53.
Gef. » 61.63, 61.74, » 5.53, 5.66, » 7.56.

Das Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{20}N_2O_6.HCl)_2, PtCl_4$, ist ein hellgelber, flockiger Niederschlag.

0.1525 g Sbst. (getr. bei 125—130°): 0.0255 g Pt.

$(C_{19}H_{20}N_2O_6.HCl)_2, PtCl_4$. Ber. Pt 16.84.
Gef. » 16.72.

Das Golddoppelsalz fällt in schwach bräunlich gefärbten Flocken aus. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, das Bromhydrat in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Das Jodhydrat ist noch schwerer löslich.

Salicylaldehyd und Hydrocotarnin,

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} + C_{12}H_{15}NO_3 = \begin{matrix}C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\CH(OH)\end{matrix}\\C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(OH)\\OH\end{matrix}\end{matrix}{>}C_{12}H_{13}NO_3.$$

Das Hydrocotarnin löst sich beim Mischen mit der äquimolekularen Menge Salicylaldehyd in diesem auf. Die anfangs braune Lösung des Gemisches von Salicylaldehyd und Hydrocotarnin in rau-

chender Salzsäure färbt sich nach einigem Stehen roth und erstarrt schliesslich zu einer zähflüssigen Masse. Die freie Base fällt aus der salzsauren Lösung durch Soda in grauen Flocken aus, welche in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn, Alkalien und Alkalicarbonaten unlöslich, in Alkohol und Salicylaldehyd löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit braunrother Farbe.

0.1920 g Sbst.: 0.4725 g $CO_2$, 0.1015 g $H_2O$.
0.19975 g Sbst.: 6.4 ccm N (18°, 773.9 mm).

$C_{26}H_{27}NO_7$. Ber. C 67.09, H 5.81, N 3.01.
Gef. » 67.08, » 5.88, » 3.78.

Das Platindoppelsalz, $(C_{26}H_{27}NO_7 . HCl)_2PtCl_4$, ist ein ziegelrother flockiger Niederschlag.

0.1530 g Sbst. (getr. bei 135—140): 0.0220 g Pt.

$(C_{26}H_{27}NO_7 . HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 14.50.
Gef. » 14.37.

Die Löslichkeit des Chlorhydrats, des Bromhydrats und des Jodhydrats ist ganz ähnlich wie bei der vorigen Verbindung.

### Benzaldehyd und Hydrocotarnin,

$$C_6H_5 . CHO + 2C_{12}H_{15}NO_3 = C_6H_5 . CH{<}\begin{matrix}C_{12}H_{14}NO_3\\C_{12}H_{14}NO_3\end{matrix} + H_2O.$$

Das Hydrocotarnin löst sich beim Mischen mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd in diesem auf. Die condensirte Base fällt durch Soda in fast weissen Flocken aus, welche in Alkohol, Benzol, Chloroform und Benzaldehyd leicht löslich, in Aether, Ligroïn, Alkalien und Alkalicarbonaten unlöslich sind. Beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser krystallisirt die Substanz in weissen Nadeln vom Schmp. 229—230°, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe lösen.

0.20625 g Sbst.: 0.5300 g $CO_2$, 0.1280 g $H_2O$.
0.1995 g Sbst.: 0.5095 g $CO_2$, 0.1200 g $H_2O$.
0.2010 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 745.8 mm).
0.1600 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 771 mm).

$C_{31}H_{34}N_2O_6$. Ber. C 70.19, H 6.41, N 5.28.
Gef. » 70.08, 69.65, » 6.89, 6.68, » 5.29, 5.53.

Das Platindoppelsalz, $(C_{31}H_{34}N_2O_6 . 2HCl)PtCl_4$, ist ein hellgelber, flockiger Niederschlag.

0.2100 g Sbst. (getr. bei 130—140°): 0.04325 g Pt.

$(C_{31}H_{34}N_2O_6 . 2HCl)PtCl_4$. Ber. Pt 20.68. Gef. Pt 20.59.

Das Golddoppelsalz ist ein schwach braun gefärbter, flockiger Niederschlag.

Chlor-, Brom- und Jod-Hydrat wie oben.

Piperonal und Hydrocotarnin,

$$C_6H_3\begin{cases}CHO\\O\\O>CH_2\end{cases} + 2\,C_{12}H_{15}NO_3 = C_6H_3\begin{cases}CH<^{C_{12}H_{14}NO_3}_{C_{12}H_{14}NO_3}\\O\\O>CH_2\end{cases} + H_2O.$$

Löslichkeit der Base und Salze den früheren ähnlich. In concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich. Aus der Benzollösung mit Ligroïn gefällt, hat die Base den Schmp. 202°.

0.2845 g Sbst.: 0.69025 g $CO_2$, 0.1590 g $H_2O$.
0.2090 g Sbst.: 8.6 ccm N (23.5°, 761.9 mm).

$C_{32}H_{34}N_2O_8$. Ber. C 66.89, H 5.92, N 4.87.
Gef. » 66.16, » 6.18, » 4.63.

Das Platindoppelsalz, $(C_{32}H_{34}N_2O_8 . 2\,HCl)\,PtCl_4$, fällt in hellgelben Flocken aus.

0.1715 g Sbst. (getr. bei 135—140°): 0.0333 g Pt.

$(C_{32}H_{34}N_2O_8 . 2\,HCl)\,PtCl_4$. Ber. Pt 19.75. Gef. Pt 19.41.

Zimmtaldehyd und Hydrocotarnin,

$$C_6H_5 . CH:CH . CHO + 2\,C_{12}H_{15}NO_3 = C_6H_5 . C_2H_3(C_{12}H_{14}NO_3) . CH<^{OH}_{C_{12}H_{14}NO_3} \quad \text{oder} \quad C_6H_5 . C_2H_3(OH) . CH<^{C_{12}H_{14}NO_3}_{C_{12}H_{14}NO_3}.$$

Aus der alkoholischen Lösung fällt die Base milchig aus und erstarrt beim Rühren unter Eiskühlung flockig. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit braunrother Farbe löslich. Schmp. 228—230° unter Zersetzung.

0.20025 g Sbst.: 0.5085 g $CO_2$, 0.1185 g $H_2O$.
0.20075 g Sbst.: 8.2 ccm N (22.5°, 758.8 mm).

$C_{33}H_{38}N_2O_7$. Ber. C 68.98, H 6.62, N 4.87.
Gef. » 69.21, » 6.59, » 4.63.

Das Platindoppelsalz, $(C_{33}H_{38}N_2O_7 . 2\,HCl)\,PtCl_4$, fällt in hellgelben Flocken aus.

0.1580 g Sbst., getr. bei 150°: 0.0310 g Pt.

$(C_{33}H_{38}N_2O_7 . 2\,HCl)\,PtCl_4$. Ber. Pt 19.75. Gef. Pt 19.62.

Hr. P. du Bois-Reymond, welcher im hiesigen Laboratorium vor mir sich mit der nämlichen Condensation von Zimmtaldehyd mit Hydrocotarnin zu beschäftigen angefangen hatte, erhielt bei Anwendung von 73-proc. Schwefelsäure, an Stelle der rauchenden Salzsäure, eine andere Base, die schon bei 139—140° schmolz und durch Zusammentreten von 1 Mol. Zimmtaldehyd mit 2 Mol. Hydrocotarnin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser entsteht, wie folgende, von Hrn. du Bois-Reymond ausgeführte Analysen zeigen.

$$C_6H_5 . CH:CH . CHO + 2\,C_{12}H_{15}NO_3 = C_6H_5 . CH:CH . CH<^{C_{12}H_{14}NO_3}_{C_{12}H_{14}NO_3} + H_2O.$$

$C_{33}H_{36}N_2O_6$. Ber. C 71.22, H 6.47, N 5.03.
Gef. » 71.21, » 6.89, » 5.08, 5.41.

Platindoppelsalz, $(C_{33}H_{36}N_2O_6 . 2HCl)PtCl_4$. Ber. Pt 20.12. Gef. Pt 20.04.

Da das Hydrocotarnin sich mit einer stärkeren als der 73-procentigen Schwefelsäure bald zum Hydrodicotarnin polymerisirt[1]), so erübrigte noch der Versuch, ob bei Einwirkung von rauchender Salzsäure auch ein derartiger Vorgang auf Hydrocotarnin allein stattfindet und die entstandenen Basen daher etwa vom Dihydrocotarnin abzuleiten wären. Der Versuch ergab, dass die rauchende Salzsäure Hydrocotarnin selbst bei wochenlanger Einwirkung nicht verändert[2]).

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

## 356. Ferdinand Henrich: Notiz über die negative Natur ungesättigter organischer Radicale.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 5. August.)

Bei Studien über die Nitrosirung von Phenolen, die ich z. Th. a. a. O.[3]) veröffentlicht habe, kam ich auf den Gedanken, zu prüfen, ob ungesättigte organische Atomgruppen ihren bekannten negativen Charakter in ähnlicher Weise äussern können, wie z. B. die Acetyl- oder Benzoyl-Gruppe.

Bis jetzt untersuchte ich, aus Gründen, welche weiter unten ersichtlich werden, den Glutaconsäureester,

$$COOC_2H_5 . CH : CH . CH_2 . COOC_2H_5,$$

welcher in gewisser Hinsicht dem Acetessigester,

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5,$$

analog constituirt ist. Dabei fand ich die interessante Thatsache, dass Glutaconsäureester mit Jodmethyl und Natriumalkoholat schon

[1]) Diese Berichte 30, 1747.

[2]) Bei gemeinsam mit Dr. H. Simonis angestellten Versuchen, ähnliche Alkaloïdreihen mit Hydrohydrastinin an Stelle des Hydrocotarnins zu erhalten, zeigte es sich, dass Hydrohydrastinin noch leichter als Hydrocotarnin, nämlich schon durch Schwefelsäure von 82 pCt. $SO_4H_2$-Gehalt für sich eine ähnliche Condensation zu einer Dibase erleidet, wie sie Bandow in meinem Laboratorium beim Hydrocotarnin aufgefunden hat. Gleichzeitig findet auch die Bildung einer wohl charakterisirten Sulfosäure der Base statt. Die Einzelheiten werden wir demnächst mittheilen. C. Liebermann.

[3]) Wiener Monatshefte 18, 155 (1897).

beim Vermischen heftig reagirt, und es gelang, durch successive Methylirung die Monomethylglutaconsäure,

$$\begin{matrix} & & CH_3 \\ & & | \\ COOH . CH : CH . CH . COOH, \end{matrix}$$

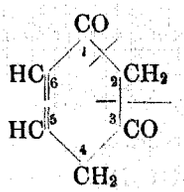
und die Dimethylglutaconsäure,

$$\begin{matrix} & & CH_3 \\ & & | \\ COOH . CH : CH . C . COOH, \\ & & | \\ & & CH_3 \end{matrix}$$

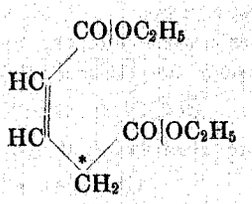
darzustellen. Analyse und Titration stimmten genau auf die Säure, der niedrige Schmelzpunkt 126—129° spricht gegen eine Polymerisation, und die doppelte Bindung wurde durch die Unbeständigkeit gegen Permanganat nachgewiesen.

Ich gedenke zunächst mit dem Glutaconsäureester diejenigen Reactionen des Acetessigesters vorzunehmen, welche sich auf das zwischen den zwei Kohlenstoffgruppen befindliche Methylen beziehen.

Kurz möchte ich nur an dem Resorcin (als einfachstem Vertreter der 1.3-Diphenole) auf die Bedeutung der oben beschriebenen Reaction hinweisen. Es ist durch Untersuchungen von v. Kostanecki [1]) sowie Goldschmidt und Strauss [2]) bewiesen, dass Resorcin Derivate in seiner secundären Form (I) bildet. Vergleicht man diese Formel mit der des Glutaconsäureesters (II):




I.

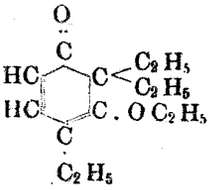



II.

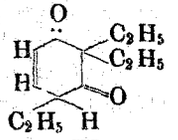
so findet man zwischen den Strichen in den Formeln I und II eine identische Atomgruppirung. Wie nun im Glutaconsäureester das mit dem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom methylirbar ist, so sollte man erwarten, dass das C-Atom No. 4 des secundären Resorcins die analoge Eigenschaft hat. Die Wasserstoffatome des Kohlenstoffatoms No. 2 sind, als zwischen den zwei (negativen) CO-Gruppen befindlich, ebenfalls durch $CH_3$ ersetzbar. Man müsste durch Alkylirung des Resorcins zu einem Tetraalkylresorcin gelangen. Thatsächlich er-

[1]) Diese Berichte **20**, 3133 (1887).
[2]) Diese Berichte **20**, 1607 (1887).

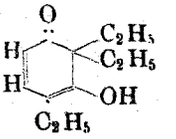
hielten Herzig und Zeisel[1]) ein Tetraäthylresorcin, dem sie die Formel



zuertheilen, weil es beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1 Molekül Jodäthyl abspaltet. Während die Bildung dieses Körpers bisher nur zum Theil verständlich war, ist sie nunmehr leicht begreiflich, wenn man eine Umlagerung des Triäthylresorcins aus der Keto- (III) in die Enolform (IV) annimmt.

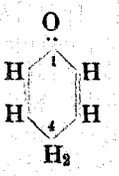


III.



IV.

Bei der Behandlung von Resorcin mit überschüssiger salpetriger Säure entsteht Diisonitrosoresorcin. Ich glaube, dass diese Reaction analog ist der Einwirkung von salpetriger Säure auf z. B. Acetessigester, und dass die zwei Isonitrosogruppen deshalb an die Kohlenstoffatome No. 2 und No. 4 der Formel I (siehe oben) treten, weil diese sich zwischen je zwei negativen Gruppen (CO: und CO: einerseits und CO sowie der ungesättigten Gruppe andererseits) befinden. — Phenol bildet Derivate nach der Formel:



Wahrscheinlich entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol deshalb Chinonoxim, weil sich das Ringkohlenstoffatom No. 4 zwischen den zwei negativen ungesättigten Gruppen befindet. Ich könnte noch mehrere andere Beispiele anführen, will aber zuerst versuchen, die angedeutete Theorie der Nitrosirung experimentell zu beweisen.

[1]) Wiener Monatshefte 11, 298 etc.

## 357. Adolf Baeyer und Hans von Liebig: Ueber den Doppelaldehyd der Adipinsäure.

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

(Eingegangen am 6. August.)

Baeyer hat in einer Abhandlung über den Aldehyd der Korksäure[1]) gezeigt, dass dieser Körper durch Behandlung der Dioxysebacinsäure mit Bleisuperoxyd entsteht, und angekündigt, dass entsprechende Versuche mit der Oxykorksäure angestellt werden sollten. Diese Untersuchung, welche wir gemeinschaftlich unternommen haben, hat nun ergeben, dass, obgleich der Verlauf der Reaction bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Dioxykorksäure derselbe zu sein scheint, wie bei der Dioxysebacinsäure, der gebildete Doppelaldehyd der Adipinsäure doch nicht isolirt werden konnte. Er bildet aber sofort Condensationsproducte, von denen das innere Condensationsproduct — der Aldehyd des Cyclopentens — leicht abzuscheiden war.

### Dioxykorksäure.

Zur Darstellung der Dibromkorksäure wurden 50 g Korksäure mit 100 g Phosphortribromid und 180 g Brom 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und die Flüssigkeit in kleinen Portionen in viel heisses Wasser gegossen. Beim Erkalten scheidet sich ein gelblich gefärbter Krystallkuchen aus, weitere Mengen wurden noch durch Eindampfen der Mutterlauge und der Waschwässer bis zum Eintritt einer Rothfärbung erhalten. Gereinigt wurde die Substanz nur durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, da zu den folgenden Versuchen eine absolute Reinheit nicht erforderlich schien, und die Analyse der Substanz nahezu auf Dibromkorksäure stimmte.

Aus der Dibromkorksäure lässt sich durch Kochen mit Barytwasser mit Leichtigkeit eine krystallisirende Dioxykorksäure erhalten, während durch Kochen mit Kali nach früheren Angaben immer nur amorphe Producte gewonnen worden sind[2]).

30 g Dibromkorksäure wurden mit 60 g Barythydrat und 90 g Wasser 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich 18 g eines sandigen, aus dem Baryumsalz der Dioxykorksäure bestehenden Krystallpulvers abschieden. Dasselbe wurde mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme versetzt, und die Säurelösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, weil auf dem Wasserbade syrupöse Substanzen entstanden. Das ausgeschiedene Krystall-

[1]) Diese Berichte 30, 1962.

[2]) Gal und Gay Lussac, Ann. d. Chem. 155, 252; Hell und Rempel, diese Berichte 18, 818.

pulver wurde endlich einige Male aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die Dioxykorksäure krystallisirt in undeutlichen Formen und schmilzt bei 168°. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_8H_{14}O_6$:

Ber. C 46.60, H 6.79.
Gef. » 46.82, 46.83, » 6.98, 6.86.

Das Calciumsalz bildet schöne, in Wasser leicht lösliche Krystalle[1]). Mangan- und Zink-Salz fallen in der Kälte nicht, in der Wärme als pulvrige Niederschläge aus, das Silbersalz bildet einen flockigen Niederschlag.

### Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Dioxykorksäure.

Trägt man Bleisuperoxyd in eine kochende Lösung von Dioxykorksäure ein, so entwickelt sich Kohlensäure in reichlicher Menge, und es wird der eigenthümliche, an Oenanthol erinnernde Geruch des Doppelaldehyds der Korksäure bemerkbar. Es rührt dies wohl unzweifelhaft von der Bildung des Doppelaldehyds der Adipinsäure her, welcher aber durch Destillation mit Wasserdampf nicht in greifbaren Mengen gewonnen werden konnte. Dieser Umstand ist nicht auffallend, da auch der Doppelaldehyd der Korksäure nur sehr schwer mit Wasserdämpfen übergeht. Ebenso wenig gelang es, mit Aether den Aldehyd zu extrahiren, und man wird daher wohl nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass der Aldehyd zwar gebildet, sofort aber durch Polymerisation oder Condensation in andere, in Wasser lösliche Producte verwandelt wird.

Trägt man indessen das Bleisuperoxyd in eine mit Mineralsäuren oder Essigsäure versetzte kochende Lösung der Dioxykorksäure ein, so tritt ein bittermandelölähnlicher Geruch auf, der seinen Ursprung der Bildung eines inneren Condensationsproductes des Doppelaldehydes — des Aldehydes des Cyclopentens — verdankt.

Die Ausbeute an diesem Körper ist indessen eine sehr geringe und beträgt nur 2—3 pCt. der angewendeten Dioxykorksäure.

Die besten Resultate wurden auf folgendem Wege erhalten. 10 g Dioxykorksäure wurden mit 20 g Bleisuperoxyd, 30 g Eisessig und 30 g 25-procentiger Phosphorsäure gemischt und etwa 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde hierauf Wasserdampf durchgeleitet und das Destillat noch mehrmals für sich destillirt, wobei der gebildete Aldehyd schliesslich mit den ersten Portionen in Oeltropfen übergeht. Die Anwendung von Aether wurde wegen der leichten Flüchtigkeit des Körpers vermieden.

[1]) Gantter und Hell, diese Berichte 15, 150.

### Aldehyd des Cyclopentens.

Der Aldehyd bildet eine farblose Flüssigkeit von stechendem, Benzaldehyd-ähnlichem Geruch, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Der Siedepunkt konnte wegen der geringen Menge und der leichten Zersetzbarkeit der Substanz nicht bestimmt werden. Aus demselben Grunde wurde die Zusammensetzung des Aldehydes nicht durch directe Analyse, sondern durch die Analyse des Semicarbazons und der aus dem Aldehyd gewonnenen Säure festgestellt.

### Semicarbazon des Aldehydes des Cyclopentens.

Versetzt man die wässrige Lösung des Aldehydes mit salzsaurem Semicarbazid, so fällt das Semicarbazon sofort in glänzenden, ungleichseitigen, sechseckigen Blättchen aus, die sich in viel heissem Wasser lösen und beim Erkalten wieder in schönen Blättchen auskrystallisiren. Zur Analyse wurde der Körper aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 208° unter Zersetzung.

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_{11}N_3O$:

Ber. C 54.90, H 7.19, N 27.45.
Gef. » 54.97, 54.95, » 5.42, 3.24, » 27.69.

Das Oxim konnte nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden. Das aus Alkohol umkrystallisirte Phenylhydrazon bildet farblose Blättchen, die sehr rasch gelb werden und sich in ein rothes Harz verwandeln.

### Carbonsäure des Cyclopentens.

Der Aldehyd reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung. Zur Darstellung der entsprechenden Säure zeigte es sich zweckmässig, folgendermaassen zu verfahren. Eine wässrige Lösung von 2 g Aldehyd wurden mit 20 g frisch gefälltem Silberoxyd bis zum Verschwinden des Geruches — was 24 Stunden erforderte — auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt.

Der Kolbeninhalt wurde hierauf mit Sodalösung erwärmt und die filtrirte Flüssigkeit stark eingeengt. Beim Ansäuern scheidet sich der grösste Theil der Säure in fester Form ab. Zur Reinigung wurde dieselbe mit Aether, in welchem sie leicht löslich ist, aufgenommen, und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in ungleichseitig sechseckigen Blättchen oder in einseitig gefügten Nadeln vom Schmp. 120°. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leicht löslich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. In reinem Zustande ist sie geruchlos, die rohe Säure riecht wahrscheinlich wegen einer Verunreinigung nach Isobuttersäure. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Alkalische Permanganatlösung wird sofort dadurch entfärbt.

Dieselbe Säure ist von Joh. Wislicenus und Gärtner [1]), sowie von W. H. Perkin jun. und Haworth [2]) dargestellt worden. Erstere erhielten dieselbe durch Behandlung der α-Oxycyclopentancarbonsäure mit Jodwasserstoff, letztere durch Behandlung der gebromten Cyclopentancarbonsäure mit Kali.

Hr. J. Wislicenus hat die Güte gehabt, uns eine Probe der von ihm dargestellten Säure zur Verfügung zu stellen. Wir waren durch eine Vergleichung der Eigenschaften der Salze, sowie der Säure im Stande, die Identität festzustellen,

Die Analyse stimmt mit der Formel $C_6H_8O_2$.

Ber. C 64.28, H 7.14.
Gef. » 63.68, 63.89, » 7.32, 7.33.

Hr. Prof. Muthmann hatte die Güte, eine Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung vorzunehmen. Er theilte uns darüber Folgendes mit:

Angewandte Substanz 0.4045 gcm; angewandter Aether 19.7 gcm: Siedepunktserhöhung 0.348°.

Molekulargewicht: Ber. 112. Gef. 127.

Von den Salzen sind besonders das Kupfer- und das Silber-Salz charakteristisch. Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit nicht zu viel Kupferacetat, so scheidet sich das Kupfersalz allmählich in schön blauen prismatischen Täfelchen aus, die sich beim Erhitzen in ein weissliches, amorphes Pulver verwandeln. In derselben Form wird das Salz sofort erhalten, wenn man die mit Kupferacetat versetzte Lösung zum Kochen erwärmt oder wenn man zur Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte Kupfernitrat zugiebt.

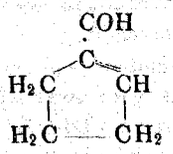
Das aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in sechseckigen Blättchen.

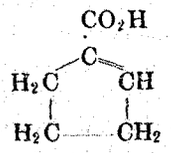
## Theoretisches.

Der Zusammenhang der Dioxykorksäure mit dem Doppelaldehyd der Adipinsäure, dem Aldehyd und der Säure des Cyclopentens wird durch folgende Formeln dargestellt:

$$CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$$

$$COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH,$$





[1]) Ann. d. Chem. 275, 333.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 65, 86.

Schliesslich bemerken wir, dass die Bleisuperoxydmethode, welche bei der Dioxykorksäure wegen der Unbeständigkeit des gebildeten Aldehydes keine zufriedenstellenden Resultate giebt, mit sehr gutem Erfolge bei einbasischen $\alpha$-Oxysäuren angewendet werden kann. So liefert auch $\alpha$-Oxyisovaleriansäure beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Phosphorsäure Isobutyraldehyd in sehr guter Ausbeute. Das Semicarbazon schmilzt bei 124° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_5H_{11}N_3O$.

Ber. N 32.55. Gef. N 32.71.

---

## 358. C. Wolf: Ueber die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime.

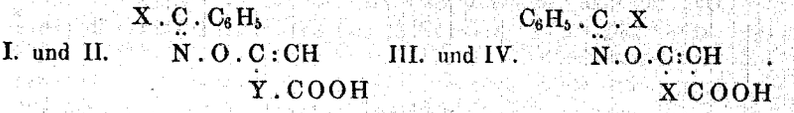
[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem Chemical Laboratory of Mc. Gill University, Montreal.)

(Eingegangen am 8. August.)

Benzenylamidoximessigsäure wurde zuerst von Koch[1]) dargestellt, und des Weiteren von Werner[2]) und seinen Schülern untersucht. Werner zeigte, dass die Chlorderivate in zwei Modificationen existiren, welche wahrscheinlich geometrische Isomerie besitzen.

Gelegentlich einer Arbeit in dieser Richtung wurde von mir die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime untersucht, da die Möglichkeit vorhanden sein könnte, stereoisomere Säuren von der einen oder anderen der nachfolgenden Configurationen zu erhalten.




Werner zeigte weiter, dass die Amidokörper Alkohol abspalten unter gleichzeitiger Bildung des Esoanhydrids der Benzenylamidoximessigsäure. Mit Salzsäure versetzt, entsteht hieraus wieder unter Aufspaltung des Ringes die Amidosäure.

In Folgendem sollen in Kürze die Resultate einer Arbeit dargelegt werden, welche sich in ähnlicher Weise mit der Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime beschäftigt.

Eine absolut alkoholische Lösung, enthaltend äquivalente Mengen Natriumäthylat und Benzhydroximsäureamid, wird unter Kühlung langsam mit einem Molekül Chlorfumarsäureester versetzt. Es tritt hierbei sofort Kochsalzabscheidung ein. Nach zweistündigem Erwärmen auf

[1]) Diese Berichte 22, 3161. [2]) Diese Berichte 25, 27.

dem Wasserbad reagirt das Reactionsgemisch neutral. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird Wasser hinzugefügt und die Mischung ausgeäthert. Nachdem der Aether verjagt ist, hinterbleibt ein braunes Oel, welches selbst nach längerem Stehen im Vacuum nicht krystallisirt. Dasselbe besteht grösstentheils aus Benzenylamidoxim mit geringer Beimischung von Dibenzenylazoxim. Mit starker Salzsäure versetzt, erstarrt das Gemisch und löst sich beim Verdünnen mit Wasser unter Zurücklassung von Dibenzenylazoxim. Schmp. 110°.

$C_{14}H_{10}N_2O$. Ber. C 75.67, H 4.47, N 12.38.
Gef. » 75.18, » 5.10, » 12.80.

Wird das saure Filtrat im Vacuum verdampft, so scheiden sich grosse tafelförmige Krystalle ab, welche bei 168° schmelzen. Dieselben bestehen aus salzsaurem Benzenylamidoxim.

$C_7H_9N_2OCl$. Ber. C 48.60, H 5.21, N 16.12, Cl 20.58.
Gef. » 48.70, » 5.22, » 16.27, » 20.31.

Das Hauptproduct befindet sich in der vorhin durch Ausäthern von den bei der Reaction sich bildenden Nebenproducten befreiten wässrigen Lösung in Form eines Natriumsalzes. Beim Ansäuern fällt ein weisser Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt wird.

Der auf diese Weise erhaltene Körper stellt lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 154° dar. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{13}H_{12}N_2O_4$ stimmende Werthe.

$C_{13}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 60.03, H 4.94, N 10.77.
Gef. » 59.98, » 4.97, » 10.91.

Der Substanz kann eine der folgenden zwei Formeln zukommen:

$C_6H_5.C\begin{cases}N.O.C.COOC_2H_5\\ \| \\ NH.CO.CH\end{cases}$ oder $C_6H_6.C\begin{cases}N.O.C:CH.COOC_2H_5\\ | \\ NH.CO\end{cases}$

Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, und selbst bei wochenlangem Stehen mit Brom findet keine Addition des letzteren statt.

Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat ein Silbersalz vom Schmelzpunkt ca. 94°.

$C_{13}H_{11}N_2O_4Ag$. Ber. Ag 29.15. Gef. Ag 28.24, 28.95.

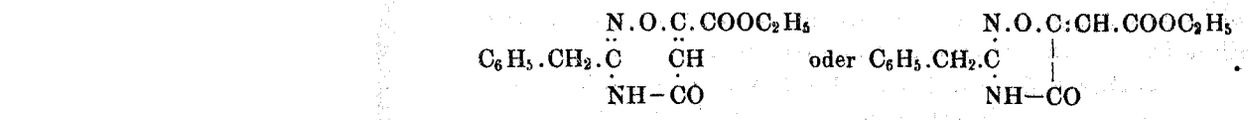
Zur Darstellung des Methyläthers wurde die Silberverbindung vier Stunden lang im Einschmelzrohr mit einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl auf 100° erhitzt. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Jodsilbers und Verdunsten des überschüssigen Methyljodids sowie Alkohols hinterblieb ein krystallinischer Rückstand.

Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Methylirungsproduct schmilzt bei 104°.

$C_{14}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 10.27. Gef. N 10.78.

Bei der Verseifung mit der berechneten Menge Normal-Natronlauge und nachherigem Ansäuern entstand ein Körper, welcher sich nach der Analyse als die Carbonsäure des Benzenylamidoximfumarsäureesoanhydrids erwies. Dieselbe ist in Alkohol und anderen Lösungsmitteln schwer, dagegen in sehr verdünnten Alkalien leicht löslich. Die alkalische Lösung entfärbt Permanganat sofort. Silbernitrat fällt das entsprechende Silbersalz.

Phenyläthenylamidoxim, nach der Methode Kundsen's[1]) dargestellt, liefert bei Behandlung mit Chlorfumarsäureester einen Körper, welcher als Phenyläthenylamidoximfumarsäureesteresoanhydrid betrachtet werden muss.



$C_{14}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.21.
Gef. » 61.45, » 5.07, » 10.02.

Der Körper schmilzt bei 158°.

Die Reaction liefert in wässrig-alkoholischer Lösung nicht dieselbe Ausbeute wie bei Anwendung absoluten Alkohols, was die Beobachtung Werner's bestätigt.

Ich beabsichtige, die Untersuchung dieser Verbindungen fortzusetzen und habe auch begonnen, die Reaction ungesättigter halogensubstituirter Säuren auf Imidoäther zu studiren.

---

## 359. K. Auwers: Notiz über die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren.

(Eingegangen am 8. August.)

Vor Kurzem hat G. Blanc[2]) eine Besprechung verschiedener Camphersäureformeln veröffentlicht und dabei auch kurz die Frage berührt, ob die Camphersäure in die Reihe der Bernsteinsäure oder der Glutarsäure gehört. Gegenüber den Argumenten, die von Haller[3]) und mir[4]) zu Gunsten der letzteren Auffassung beigebracht worden sind, weist Blanc darauf hin, dass Camphersäure, wie Oddo und Manuelli[5]) gefunden haben, in schwach alkalischer Lösung

[1]) Diese Berichte 18, 1060.
[2]) Bull. de la soc. chim. [3] 19, 285.
[3]) Bull. de la soc. chim. [3] 17, 1.
[4]) Ann. d. Chem. 292, 225.
[5]) Atti della R. Acad. dei Linc. [5] 5, II, 264.

durch Essigsäureanhydrid sofort in ihr Anhydrid verwandelt wird — eine Reaction, die nach den Versuchen der genannten Autoren für 1.4-Dicarbonsäuren charakteristisch sein und bei Glutarsäuren ausbleiben soll.

In der citirten Abhandlung von Oddo und Manuelli findet sich aber nur die beiläufige Angabe, dass Glutarsäure unter den angegebenen Bedingungen kein Anhydrid liefert; auf substituirte Glutarsäuren scheinen diese Versuche nicht ausgedehnt worden zu sein.

Da im Allgemeinen die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren durch Eintritt von Alkylen in das Molekül der Säuren erleichtert wird, war es nicht unwahrscheinlich, dass sich alkylirte Glutarsäuren auch nach dem Oddo-Manuelli'schen Verfahren anhydrisiren lassen würden. Dies ist thatsächlich der Fall. Löst man z. B. $\alpha\alpha\alpha_1$-Trimethylglutarsäure in einem geringen Ueberschuss verdünnter Sodalösung auf und fügt Essigsäureanhydrid hinzu, so scheidet sich fast unmittelbar das bei 95—96° schmelzende Anhydrid der Säure aus, das von überschüssiger Soda nicht aufgenommen wird. Ebenso wird die maleïnoïde symmetrische $\alpha\alpha_1$-Dimethylglutarsäure (127—128°) von Soda und Essigsäureanhydrid rasch in das Anhydrid vom Schmp. 94—95° verwandelt, während die fumaroïde Säure (140—141°) unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der beiden Säuren gegen Acetylchlorid, welches in der Kälte und bei mässigem Erhitzen gleichfalls nur die maleïnoïde Säure in ihr Anhydrid überführt.

Aus dem Verhalten der Camphersäure gegen Soda und Essigsäureanhydrid darf somit nicht ihre Zugehörigkeit zur Bernsteinsäurereihe gefolgert werden. Eher könnte man den umgekehrten Schluss ziehen, denn Isocamphersäure lässt sich in Sodalösung durch Essigsäureanhydrid nicht anhydrisiren; die beiden Camphersäuren verhalten sich in dieser Beziehung also wie die erwähnten beiden stereoisomeren Dimethylglutarsäuren.

Bei der Untersuchung von Bernsteinsäure und ihren Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Methylsubstitutionsproducten nach der Methode von Oddo und Manuelli wurden die bekannten Erscheinungen beobachtet: je mehr Methylgruppen vorhanden waren, desto leichter vollzog sich der Anhydrisirungsprocess.

Näheres über diese und ähnliche Versuche wird Hr. F. Schleicher in seiner Dissertation mittheilen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

## 360. J. T. Hewitt, T. S. Moore und A. E. Pitt: Ueber die Salz- und Hydrat-Bildung der Azophenole.

[V. Mittheilung von J. T. Hewitt über Azokörper.]

(Eingegangen am 8. August.)

In früheren Mittheilungen ist gezeigt worden, dass die Chlorhydrate der Azophenole zum grössten Theile durch Behandeln mit Wasser unter Abspaltung der Salzsäure und Aufnahme von Wasser in Hydrate übergehen. In zwei Molekülen des Chlorhydrates wird die Salzsäure durch ein Molekül Wasser ersetzt; diese Eigenschaft geht aber dem Benzolazophenol selbst und einigen seiner parasubstituirten Derivaten ab. Um die Bedingungen der Bildung dieser Hydrate kennen zu lernen, haben wir die Lücken in der Reihe der Chlor-, Brom-, Methyl-, Aethoxyl- und Nitro-substituirten Benzolazophenole ausgefüllt und die Substanzen hinsichtlich ihres Hydratbildungsvermögens geprüft.

Die drei Chlorbenzolazophenole sind schon von dem Einen von uns untersucht worden[1]), von den entsprechenden Bromverbindungen sind bisher nur das Metabrombenzolazophenol[2]) und das Bromtoluolazophenol[3]) beschrieben.

*o*-Brombenzolazophenol, (1, 2) $C_6H_4Br . N_2 . C_6H_4 . OH$.

Schon vor etwa 3 Jahren hat Hr. Orton mir mitgetheilt, dass er ähnliche Eigenschaften beim Orthobrombenzolazophenol beobachtet hat, wie ich bei der entsprechenden Chlorverbindung. Er hat zuweilen eine gelbe, zuweilen aber eine rothe Modification der Bromverbindung erhalten. Die erste schmolz gegen 85°, die zweite jedoch bei 97°, er hat mir ausserdem eine Probe der ersteren freundlichst überlassen. Die Untersuchung zeigte, dass die erste wasserhaltig war, durch gelindes Erhitzen ging sie leicht in die zweite über.

0.3345 g Sbst.: 0.0086 g $H_2O$.

0.2742 g Sbst.: 0.0072 g $H_2O$.

$C_{12}H_9BrN_2O . {}^1/_2H_2O$. Ber. $H_2O$ 3.15. Gef. $H_2O$ 2.57, 2.64.

Der Mindergehalt an Wasser ist wahrscheinlich auf Verwitterung der Substanz während der Zeit von der Darstellung bis zur Ausführung der Analyse zurückzuführen. Die wasserfreie Verbindung haben wir nach folgender Vorschrift bereitet.

Man löst 20.2 g Orthobromanilin in 30 g concentrirter Salzsäure und 500 ccm Wasser, setzt Eisstückchen hinzu und kühlt von aussen mit Salz und Eis. Während der Diazotirung mit 9 g Natriumnitrit sorgt man dafür, dass die Temperatur nicht über $-2°$ steigt. Die

[1]) Diese Berichte 26, 2975; 28, 799; 30, 1624.

[2]) Diese Berichte 28, 802. [3]) Diese Berichte 30, 1782.

erhaltene Lösung des Diazoniumsalzes wird in eine gut gekühlte Auflösung von 10 g Phenol in 1 L Wasser gegossen, die freie Salzsäure mit 40 g Natriumacetat abgestumpft und über Nacht stehen gelassen. Man entfernt das Azophenol von dem harzigen Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Ammoniaklösung und fällt durch Einleiten von Kohlensäure wieder aus. Das so erhaltene Azophenol krystallisirt man zweckmässig aus einem Gemisch von Ligroïn und Toluol um.

0.2054 g Sbst.: 18.0 ccm N (760 mm, 24°).

$C_{12}H_9BrN_2O$. Ber. N 10.2. Gef. N 10.1.

Das Azophenol ist in Aceton und Nitrobenzol sehr leicht löslich, wird auch von Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig und Anilin, schwer dagegen von Ligroïn aufgenommen.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_9BrN_2O.HCl$,

wie üblich, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung des Azophenols bereitet, stellt einen dunkelrothen Niederschlag dar. Die Analyse wurde in der von Hewitt und Pope[1]) beschriebenen Weise durch Versetzen mit Natriumacetatlösung, Abfiltriren des Azophenols und Titriren mit $\frac{n}{10}$ Silbernitrat unter Anwendung von Kaliumchromat, ausgeführt.

0.3176 g Sbst.: 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{12}H_9BrN_2O$. Ber. HCl 11.64. Gef. HCl 11.49.

Das zurückgewonnene Azophenol ist wasserhaltig. Das Chlorhydrat schmilzt zwischen 116 und 127° unter Abspaltung von Salzsäure.

Das Acetat, $(1,2)\,C_6H_4Br.N:N.C_6H_4.OCOCH_3$,

bildet nach dem Umkrystallisiren aus Essigester hellgelbe Krystalle vom Schmp. 89°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln.

0.1260 g Sbst.: 10.2 ccm N (feucht, 758 mm, 20°).

$C_{14}H_{11}BrN_2O_2$. Ber. N 8.78. Gef. N 9.22.

Das Benzoat, $(1,2)\,C_6H_4Br.N:N.C_6H_4.OCOC_6H_5$,

nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren erhalten, scheidet sich aus Alkohol als orange Krystalle vom Schmp. 122—123° ab.

0.1140 g Sbst.: 7.9 ccm N (feucht, 762 mm, 21°).

$C_{19}H_{13}BrN_2O_2$. Ber. N 7.35. Gef. N 7.99.

Mit Ausnahme von Amylalkohol und Ligroïn, in den üblichen Solventien löslich.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1625.

Das Benzolsulfonat, (1, 2) $C_6H_4Br.N:N.C_6H_4.OSO_2C_6H_5$, scheidet sich aus einer alkalischen Lösung des Azophenols durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid harzig ab, wird aber bald fest durch Behandeln mit Ligroïn, in welchem Lösungsmittel die Substanz unlöslich ist.

Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, u. s. w. Schmelzpunkt 69°.

0.0882 g Sbst.: 0.0502 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{13}BrN_2SO_3$. Ber. S 7.67. Gef. S 7.81.

Parabrombenzolazophenol,
(1, 4) $C_6H_4Br.N:N.C_6H_4.OH$,

auf übliche Weise erhalten, scheidet sich aus Toluol als braunrothe Nadeln vom Schmp. 157° aus, ist in Aether, Aceton und Alkohol sehr leicht löslich und wird auch von Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Eisessig aufgenommen.

0.1287 g Sbst.: 11.7 ccm N (756 mm, 20°).

$C_{12}H_9BrN_2O$. Ber. N 10.2. Gef. N 10.5.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_9BrN_2O.HCl$,

bildet einen hellrothen Niederschlag und schmilzt zwischen 171° und 177°.

0.1982 g Sbst.: 6.35 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{12}H_9BrN_2O$, HCl. Ber. HCl 11.64. Gef. HCl 11.69.

Der Schmelzpunkt des aus dem Chlorhydrat gewonnenen Azophenols wurde bei 156° beobachtet, eine wasserhaltige Modification lag daher nicht vor.

Das Acetat, (1, 4) $C_6H_4Br.N:N.C_6H_4.OCOCH_3$,

scheidet sich aus Essigester in Form von orangen Nadeln vom Schmp. 158° ab. Löslich in den meisten Solventien, wird aber in der Kälte sehr wenig von Aethyl- und Amyl-Alkohol, Eisessig und Ligroïn aufgenommen.

0.2398 g Sbst.: 18.2 ccm O (767 mm, 23°).

$C_{14}H_{11}BrN_2O_2$. Ber. N 8.78. Gef. N 8.70.

Das Benzoat, (1, 4) $C_6H_4Br.N:N.C_6H_4.OCOC_6H_5$.

Man erhält diese Verbindung sofort in schönen, hellgelben Blättchen durch kurzes Kochen des Azophenols mit überschüssigem Benzoylchlorid und Eingiessen in Ligroïn. Schmp. 166°, durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht weiter zu erhöhen. Löslich in den üblichen Solventien mit Ausnahme von Ligroïn.

0.1224 g Sbst.: 8.5 ccm N (764 mm, 25°).

$C_{19}H_{13}BrN_2O_2$. Ber. N 7.35. Gef. N 7.81.

Das Benzolsulfonat, (1, 4) $C_6H_4Br . N : N . C_6H_4 . OSO_2C_6H_5$, schmilzt bei 136° und bildet hellgelbe Krystalle.

0.0797 g Sbst.: 0.0433 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{13}BrN_2SO_3$. Ber. S 7.67. Gef. S 7.45.

Wie Hewitt und Pope gezeigt haben, bildet das Orthotoluolazophenol eine wasserhaltige Modification, die entsprechende Paraverbindung dagegen nicht.

Metatoluolazophenol, (1, 3) $C_6H_4(CH_3) . N : N . C_6H_4 . OH$, ist schon von Paganini[1]), sowie von Jacobson[2]) beschrieben worden. Eine Stickstoffbestimmung unseres Präparates wurde ausgeführt.

0.1060 g Sbst.: 12.0 ccm N (766 mm, 17°).

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.34.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{12}N_2O . HCl$,

bildet nach Düsterbehn[3]) einen carmoisinrothen Niederschlag, der Schmelzpunkt liegt zwischen 160 und 172°.

0.1781 g Sbst.: 7.25 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{13}H_{12}N_2O . HCl$. Ber. HCl 14.68. Gef. HCl 14.85.

Hydratisirte Modification, $(C_{13}H_{12}N_2O)_2H_2O$.

Das aus dem Chlorhydrat durch Versetzen mit Wasser oder Natriumacetat erhaltene, hellgelbe Azophenol zeigt beim Erhitzen eine Vertiefung der Farbe bei 90°. Das Hydrat wird auch durch Lösen des Azophenols in concentrirter Schwefelsäure und Versetzen mit Wasser in kleinen, hellgelben Blättchen gewonnen. Werden diese an der Luft getrocknet, so enthalten sie noch ein halbes Molekül Wasser.

0.1518 g Sbst.: 0.0052 g $H_2O$.

$C_{13}H_{12}N_2O . {}^1/_2H_2O$. Ber. $H_2O$ 4.07. Gef. $H_2O$ 3.42.

Orthophenetolazophenol, (1, 2) $C_6H_4(OC_2H_5) . N : N . C_6H_4 . OH$, wurde nach der Vorschrift von Jacobson hergestellt und zeigte den Schmelzpunkt bei 129—130°. (Nach Jacobson und Fr. Meyer 131°[4]).)

0.2410 g Sbst.: 24.2 ccm N (755 mm, 22°).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.40.

[1]) Diese Berichte 24, 368. [2]) Ann. d. Chem. 287, 161.
[3]) Dissertation, Heidelberg 1893, S. 10.
[4]) Ann. d. Chem. 287, 213.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2 . HCl$,
bildet einen dunkelrothen, fast schwarzen Niederschlag und schmilzt bei 125—131°.

0.2217 g Sbst.: 7.9 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{14}H_{14}N_2O_2 . HCl$. Ber. HCl 13.11. Gef. HCl 13.01.

Der Schmelzpunkt des zurückgewonnenen Azophenols liegt bei 127—128°, Wasser wird daher nicht aufgenommen. Gewöhnlich gehen die orthosubstituirten Benzolazophenole leicht in Hydrate über, diese Substanz stellt eine Ausnahme dar. Wir haben ausserdem dieses Azophenol durch Ueberführung in Benzoyl- und Benzolsulfonyl-Derivate weiter charakterisirt. Versuche, ein Acetylderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder durch Auflösen des Azophenols in Acetylchlorid in der Kälte zu bereiten, schlugen immer fehl. Es wurde in jedem Falle nach der Reaction, beim Eingiessen in Wasser, nur eine theerige Masse erhalten, aus welcher man nichts Krystallisirtes bekommen konnte.

Das Benzoat, $(1,2)\,C_6H_4(OC_2H_5) . N:N . C_6H_4 . OCO\,C_6H_5$,
nach Schotten-Baumann erhalten, scheidet sich aus Alkohol in rothen Nadeln ab, welche bei 99° schmelzen. Wird von den meisten Lösungsmitteln aufgenommen.

0.1187 g Sbst.: 0.3182 g $CO_2$, 0.0561 g $H_2O$.

$C_{21}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 72.83, H 5.21.
Gef. » 73.13, » 5.23.

Das Benzolsulfonat,
$(1,2)\,C_6H_4(OC_2H_5) . N:N . C_6H_4 . OSO_2C_6H_5$,
auf ähnliche Weise erhalten, scheidet sich aus kochendem Alkohol in grossen rothen Nadeln aus, welche bei 84° schmelzen.

0.1809 g Sbst.: 0.1062 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}N_2SO_4$. Ber. S 8.38. Gef. S 8.07.

Metaphenetolazophenol, $(1,3)\,C_6H_4(OC_2H_5) . N:N . C_6H_4 . OH$,
nach den Angaben von Jacobson[1]) bereitet, schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 107°.

0.2538 g Sbst.: 26.2 ccm N (750 mm, 11°).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 12.2.

---

[1]) Jacobson, Ann. d. Chem. 287, 215. Derselbe giebt den Schmelzpunkt 105—106° an.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2, HCl$,
ist eine tiefrosa gefärbte Verbindung, welche bei 140—150° schmilzt.

0.3413 g Sbst.: 12.95 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{14}H_{14}N_2O_2, HCl$. Ber. HCl 13.11. Gef. HCl 13.85.

Hydratisirte Modification, $(C_{14}H_{14}N_2O_2)_2H_2O$.

Das zurückgewonnene Azophenol zeigte nun den Schmelzpunkt 89—91°.

0.2940 g Sbst.: 0.0113 g $H_2O$.

$C_{14}H_{14}N_2O_2, {}^1/_2H_2O$. Ber. $H_2O$ 3.59. Gef. $H_2O$ 3.84.

Das Benzolsulfonat, $(1,3)C_6H_4(OC_2H_5).N:N.C_6H_4.OSO_2.C_6H_5$, wurde zur weiteren Charakterisirung bereitet und fiel aus verdünntem Alkohol in hellrothen Nadelaggregaten aus. Schmp. 77°. Mit Ausnahme von Amylalkohol und Ligroïn wird es von den organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen.

0.1685 g Sbst.: 0.1065 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}N_2SO_4$. Ber. S 8.38. Gef. S 8.6.

Paraphenetolazophenol, $(1,4)C_6H_4(OC_2H_5).N:N.C_6H_4.OH$, zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 126° (125—126° nach Jacobson).

0.2075 g Sbst.: 20.6 ccm N (760 mm, 20°).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.36.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2, HCl$,
fängt schon bei 132° an sich zu zersetzen, die Zersetzung ist aber vor 160° keine vollständige. Die Farbe des Salzes ist carmoisinroth.

0.3574 g Sbst.: 13.3 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{14}H_{14}N_2O_2, HCl$. Ber. HCl 13.11. Gef. HCl 13.58.

Hydratisirte Modification, $C_{14}H_{14}N_2O_2, H_2O$.

Das aus dem Chlorhydrat durch Behandeln mit Wasser erhaltene lufttrockne Azophenol zeigte nun den Schmelzpunkt 105—110°, welcher mit der Angabe von Riedel[1]) übereinstimmt, welcher den Schmelzpunkt bei 104.5° beobachtet hat. Die beiden Autoren, Jacobson und Riedel, haben daher richtige Schmelzpunkte gegeben, der des ersteren ist aber für die wasserfreie Modification richtig, während der des letzteren das Hydrat betrifft. Die Analysen

[1]) D. R.-P. 48543.

von drei verschiedenen Präparaten des Hydrats zeigten nun, dass das Hydrat aus je einem Molekül Wasser und Azophenol besteht.

0.1246 g Sbst.: 0.2971 g $CO_2$, 0.0725 g $H_2O$.
0.1157 g Sbst.: 0.2736 g $CO_2$, 0.0655 g $H_2O$.
0.0997 g Sbst.: 0.2354 g $CO_2$, 0.0534 g $H_2O$.

$C_{14}H_{14}N_2O_2, H_2O$. Ber. C 64.62, H 6.15.
Gef. » 65.10, 64.49, 64.39, » 6.40, 6.29, 5.95.

Ein ähnliches Verhalten eines Azophenols, in Verbindung mit einem ganzen Molekül Wasser zu treten, ist schon vor mehreren Jahren von Bohn und Heumann[1]) bei dem entsprechenden *p*-Dioxyazobenzol beobachtet worden. Werden die Verbindungen mit einem halben Molekül Wasser als die den Chlorhydraten entsprechenden Oxyde betrachtet, so kann man wohl diese Verbindungen mit einem Molekül Wasser als Hydroxyd auffassen, und die Reaction zwischen dem Chlorhydrat und Wasser durch die Gleichung

$$(C_{14}H_{14}N_2O_2, H)Cl + H_2O = HCl + (C_{14}H_{14}N_2O_2, H)OH$$

ausdrücken.

Zur weiteren Charakterisirung dieses Azophenols haben wir seine Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfonyl-Derivate bereitet.

Das Acetat, $(1,4)\,C_6H_4(OC_2H_5).N:N.C_6H_4.OCOCH_3$, scheidet sich in Form von schönen gelben Blättchen aus Weingeist ab. Schmp. 119°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, wird aber nur wenig von Ligroïn und Amylalkohol aufgenommen.

0.2082 g Sbst.: 18.2 ccm N (740 mm, 15°).

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. N 9.85. Gef. N 9.99.

Das Benzoat, $(1,4)\,C_6H_4(OC_2H_5).N:N.C_6H_4.OCOC_6H_5$, nach Schotten-Baumann hergestellt, scheidet sich aus Alkohol in braunrothen Krystallen ab, welche bei 127° schmelzen.

0.1037 g Sbst.: 0.2769 g $CO_2$, 0.0447 g $H_2O$.

$C_{21}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 72.83, H 5.21.
Gef. » 72.82, » 5.11.

Das Benzolsulfonat,
$(1,4)\,C_6H_4(OC_2H_5).N:N.C_6H_4.O.SO_2.C_6H_5$,
auf entsprechende Weise erhalten, scheidet sich aus kochendem Alkohol in grossen braunen Blättern ab, welche bei 105° schmelzen.

0.2180 g Sbst.: 0.1340 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}N_2SO_4$. Ber. S 8.37. Gef. S 8.44.

Die Nitrobenzolazophenole, $C_6H_4(NO_2).N:N.C_6H_4.OH$, sind schon von mehreren Forschern untersucht worden. Wir haben die drei Isomeren dargestellt und hinsichtlich ihrer Salzbildungsfähigkeit untersucht.

[1]) Diese Berichte 15, 3037.

Die Orthoverbindung ist schon von Noelting beschrieben worden[1]), wir fanden den Schmelzpunkt bei 157°, was mit seiner Angabe (155—157°) übereinstimmt. Wird das Azophenol in wasserfreiem Aether gelöst und Chlorwasserstoff in die Lösung eingeleitet, so fällt ein Niederschlag aus. Wird derselbe abfiltrirt und in vacuo über Natron und Erdwachs getrocknet, so findet man, dass die Substanz in Benzol völlig löslich ist und keine Salzsäure enthält. Entweder wird kein Chlorhydrat gebildet oder das Chlorhydrat ist so leicht zersetzlich, dass beim Trocknen die gesammte Säure abgegeben wird. Hier sehen wir zum ersten Male, dass eine orthoständige Gruppe die Bildung eines Chlorhydrats verhindert, und zwar wahrscheinlich nicht durch einen hemmenden Einfluss wie bei der Esterificirung der diorthosubstituirten Benzoësäuren, da der Substituent im Falle dieses Körpers nur auf der einen Seite der Azogruppe liegt. Entweder kann die stark negativ wirkende Nitrogruppe die Basicität der Azogruppe so schwächen, dass letztere nicht mehr im Stande ist, sich mit Säuren zu vereinigen oder die Gruppe stösst durch ihre Grösse die Säure ab. Die letztere Annahme scheint um so wahrscheinlicher, wenn man die Thatsache berücksichtigt, dass in jedem Falle die Salzsäuresalze der *o*-substituirten Azophenole ihre Säure bei niedrigerer Temperatur abgeben, als die *m*- und *p*-Isomeren. Dieses Verhalten erinnert an die in der letzten Zeit von Jacobson bei den Aethyläthern des Benzolazo-α-naphtols und dessen Tetrahydroderivats[2]), und von Hewitt und Dixon bei der Diorcylessigsäure[3]) gemachten Beobachtungen.

(Man vergleiche hiermit die am Ende dieser Mittheilung gegebene Tabelle.)

*m*-Nitrobenzolazophenol, $(1,3)C_6H_4(NO_2).N:N.C_6H_4.OH$, schmilzt bei 147°[4]), und geht durch Behandeln seiner benzolischen Lösung mit Chlorwasserstoff in das Chlorhydrat über. Das letztere schmilzt nicht ganz scharf zwischen 167 und 171° und stellt das normale Salz dar.

0.3706 g Sbst: 13.0 ccm $\frac{n}{10}AgNO_3$.

$C_{12}H_9N_3O_3, HCl$. Ber. HCl 13.06. Gef. HCl 12.80.

Das zurückgewonnene Azophenol schmolz nach dem Trocknen an der Luft bei 146°, was gegen die Bildung eines Hydrats spricht; die Verbrennung der Substanz zeigte unzweideutig, dass das wasserfreie Azophenol vorlag.

[1]) Diese Berichte 20, 2998. [2]) Diese Berichte 31, 892.
[3]) Journal of the Chemical Society 73, 399.
[4]) Nach Noelting 146—147°. Diese Berichte 20, 2998.

0.1091 g Sbst.: 0.2400 g $CO_2$, 0.0386 g $H_2O$.

$C_{12}H_9N_3O_3$. Ber. C 59.25, H 3.70.
Gef. » 59.99, » 3.98.

*p*-Nitrobenzolazophenol, $(1,4)C_6N_4(NO_2).N:N.C_6H_4.OH$, schmilzt nach unserer Erfahrung bei 210°. Der Schmelzpunkt 211° wird von Noelting angegeben[1]), während nach Meldola derselbe bei 183—184° liegt[2]). Schliesslich fand Bamberger den Schmelzpunkt 212—213°[3]).

Das Chlorhydrat stellt eine dunkelrothe Substanz dar, welche sich zwischen 158 und 167.5° langsam zersetzt.

0.3845 g Sbst.: 13.9 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{12}H_9N_3O_3$, HCl. Ber. HCl 13.06. Gef. HCl 13.00.

Der Schmelzpunkt des zurückgewonnenen Azophenols lag auch bei 210°; da die Substanz sich gegen 170° verdunkelt, hielten wir es für nicht unwahrscheinlich, dass Meldola eine wasserhaltige Modification in den Händen gehabt hatte. Die Analyse zeigte jedoch die Unrichtigkeit dieser Annahme.

0.1147 g Sbst.: 0.2493 g $CO_2$, 0.0398 g $H_2O$.

$C_{12}H_9N_3O_3$. Ber. C 59.25, H 3.70.
Gef. » 59.27, » 3.85.

Aus den vorliegenden Versuchen sind somit die Schlüsse zu ziehen, dass

I. Mit Ausnahme von *o*-Nitrobenzolazophenol die *p*-Oxyazokörper im Stande sind, Salze mit einem Molekül Chlorwasserstoff zu bilden. Von diesen Salzen zeigen jene, welche sich von *m*- und *p*-substituirten Benzolazophenolen ableiten, ungefähr dieselbe Stabilität wie jene des Chlorhydrats des Benzolazophenols selbst. Tritt aber der Substituent in die *o*-Stellung zur Azogruppe, so wird ihre Stabilität geschwächt, indem sie gewöhnlich schon gegen 130° Salzsäure abgeben.

II. Die Salze der *o*- und *m*-substituirten Benzolazophenole liefern gewöhnlich durch Versetzen mit Wasser Hydrate, welche aus einem Molekül Wasser und zwei Molekülen des Azophenols bestehen. Die *p*-substituirten Benzolazophenole liefern gewöhnlich keine Hydrate; Ausnahmen sind aber das *p*-Aethoxybenzolazophenol und das entsprechende Di-*p*-hydroxyazobenzol, welche im Stande sind, sich mit einem ganzen Molekül Wasser zu verbinden.

[1]) Diese Berichte **20**, 2997.
[2]) Journal of the Chemical Society **47**, 658.
[3]) Diese Berichte **28**, 845.

Tabelle der untersuchten *p*-Oxyazokörper der allgemeinen Formel R . N : N . $C_6H_4$ . OH.

| R = | Schmp. des Azophenols | Schmp. bezw. Zersetzungspunkt des Chlorhydrats | Liefert ein Hydrat mit |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5$ . . . . . | 154° | 169° | — |
| *o*-$C_6H_4Cl$ . . . . | 96 | 135 | $^1/_2$ $H_2O$ |
| *m*-$C_6H_4Cl$ . . . . | 135 | 162—164° | $^1/_2$ $H_2O$ |
| *p*-$C_6H_4Cl$ . . . . | 154 | 176° | — |
| *o*-$C_6H_4Br$ . . . . | 97 | 116—127° | $^1/_2$ $H_2O$ |
| *m*-$C_6H_4Br$ . . . . | 136 | 150—152 | $^1/_2$ $H_2O$ |
| *p*-$C_6H_4Br$ . . . . | 157 | 171—177 | — |
| *o*-$C_6H_4$ . $CH_3$ . . . | 102—103° | 141° | $^1/_2$ $H_2O$ |
| *m*-$C_6H_4$ . $CH_3$ . . . | 144—145 | 160—172° | $^1/_2$ $H_2O$ |
| *p*-$C_6H_4$ . $CH_3$ . . . | 148° | 169° | — |
| *o*-$C_6H_4$ . $OC_2H_5$ . . | 130 | 125—131° | — |
| *m*-$C_6H_4$ . $OC_2H_5$ . . | 107 | 140—150 | $^1/_2$ $H_2O$ |
| *p*-$C_6H_4$ . $OC_2H_5$ . . | 126 | 160° | 1 $H_2O$ |
| *o*-$C_6H_4$ . $NO_2$ . . . | 157 | kein Chlorhydrat | — |
| *m*-$C_6H_4$ . $NO_2$ . . . | 147 | 167—171° | — |
| *p*-$C_6H_4$ . $NO_2$ . . . | 211 | 158—167.5° | — |

East London Technical College.

## 361. H. v. Pechmann: Diacetyl aus Acetaldehyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 9. August.)

Vor einiger Zeit wurde mitgetheilt[1]), dass aus Formaldehyd durch Einwirkung von Phenylhydrazin in verdünnter, stark essigsaurer Lösung Glyoxalosazon entsteht. Sollte sich die Reaction auf andere Aldehyde übertragen lassen, so würde man z. B. aus Acetaldehyd Diacetylosazon, aus Propionaldehyd Dipropionylosazon erhalten und, da aus diesen Osazonen leicht die betreffenden Diketone zu gewinnen sind, zu einer neuen Darstellungsmethode der letzteren gelangen, wodurch die bisher nicht bekannten symmetrischen Homologen des Diacetyls zugänglich gemacht würden.

Vorläufig ist es uns gelungen, aus Acetaldehyd Diacetylosazon herzustellen, doch sind die Ausbeuten nicht befriedigend und Verbesserungsversuche bisher resultatlos geblieben. Andere Aldehyde lieferten fast gar keine Osazone, sodass es scheint, als ob mit wachsendem Molekulargewicht die Reaction immer mehr zurücktritt.

Die Bildung von Glyoxalosazon aus Formaldehyd wurde durch die Annahme erklärt, dass der Aldehyd die Aldolcondensation zu

[1]) Diese Berichte 30, 2459.

Glykolaldehyd erleidet, und dieses mit Phenylhydrazin schliesslich das Osazon liefert.

Unter der Voraussetzung, dass die Umwandlung des Formaldehydes in Glyoxalosazon und die des Acetaldehyds in Diacetylosazon analoge Processe sind, ist jene Erklärung nicht mehr zutreffend. Es muss vielmehr angenommen werden entweder, dass die Aldehyde zuerst in Hydrazone übergehen und diese dann zu Osazon oxydirt werden, z. B.:

$$2\,CH_3 . CH : N . NH\,C_6H_5 - H_2$$
$$= CH_3 . C(N . NH\,C_6H_5) . C(N . NH\,C_6H_5) . CH_3,$$

oder dass die Aldehyde zunächst die Benzoïncondensation erleiden, z. B.:

$$2\,CH_3 . COH = CH_3 . CH(OH) . CO . CH_3,$$

— eine Reaction, welche bei Formaldehyd natürlich ebenfalls zum Glykolaldehyd führt — und das Benzoïn dann in das Osazon verwandelt wird.

Von diesen Möglichkeiten hat die erstere deshalb mehr Wahrscheinlichkeit, weil auch Acetaldehydphenylhydrazon in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin Diacetylosazon liefert. Im Princip ist die Reaction nicht neu, indem Japp und Klingemann[1]) durch Erhitzen von Acetaldehydhydrazon etwas Diacetylosazon und später andere Autoren aus Benzaldehydhydrazon Benzilosazon erhalten haben.

Auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Quecksilberoxyd, Bleidioxyd u. dgl. entsteht aus Acetaldehydhydrazon das Osazon. Durch Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung entstand merkwürdigerweise etwas Acetophenon neben sehr geringen Mengen eines bis jetzt unaufgeklärten, stickstoffhaltigen Productes.

---

*Experimentelles.*

Acetaldehydphenylhydrazon und Phenylhydrazin.

25 g Phenylhydrazin und 5 g Acetaldehyd, oder 15 g Acetaldehydphenylhydrazon und 12 g Phenylhydrazin wurden bei ca. 80° in 150 ccm 60-procentiger Essigsäure gelöst und ca. 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das allmählich ausfallende Diacetylosazon wird aus Eisessig umkrystallisirt. Ausbeute 2—2.5 g, d. i. 10 pCt. der Theorie. Schmp. 243°. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure destillirt mit den Wasserdämpfen Diacetyl über.

Acetaldehydrazon und Quecksilberoxyd.

Von den zahlreichen Versuchen, durch Anwendung von Oxydationsmitteln grössere Mengen Osazon zu erhalten, hat bisher nur Quecksilberoxyd etwas bessere Resultate gegeben. Es wurde das

[1]) Ann. d. Chem. **247**, 222.

Hydrazon in 10 Theilen Chloroform gelöst und 4—5 Stunden mit 3 Theilen Quecksilberoxyd gekocht. Man befreit das Filtrat von Chloroform, erhitzt schliesslich auf 150°, reibt mit Alkohol an und krystallisirt aus Eisessig um. Ausbeute 10—12 pCt. der Theorie.

### Oxydation mit Permanganat.

In die mit Eis gekühlte Lösung von 50 g Acetaldehydhydrazon in 300 g Eisessig und 50 g Wasser wurden unter Umrühren innerhalb $1^1/_2$ Stunden 45 g feingepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen, wobei die Temperatur 5° nicht überstieg. Aus der immer dunkler werdenden Lösung schied sich ein dunkelbraunes Harz ab. Als durch das Reactionsproduct Wasserdampf geleitet wurde, ging ein Oel über, aus welchem drei Körper isolirt werden konnten. Zu diesem Zweck wurde das Oel aus dem Destillat mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in rauchender Salzsäure gelöst, wobei glänzende Blättchen vom Schmp. 71° ungelöst blieben. Durch die salzsaure Lösung wurde wieder Wasserdampf geleitet, das übergegangene Oel mit Soda gewaschen und destillirt, wobei die Hauptmenge zwischen 200—210° siedete. Das Product bestand in der Hauptsache aus Acetophenon, welches durch einen dritten stickstoffhaltigen Körper rothgelb gefärbt ist.

Das Acetophenon wurde durch sein Phenylhydrazon identificirt. Glänzende Prismen aus verdünntem Alkohol, die sich beim Liegen an der Luft in einen schwarzen Syrup verwandeln. Schmelzpunkt 102°.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. N 13.3. Gef. N 13.8.

Der stickstoffhaltige Begleiter des Acetophenons konnte davon nach Behandlung mit Hydroxylamin durch Wasserdampf abgetrennt werden. Er bildet ein gelbes Oel, welches bei der Destillation mit concentrirter Salzsäure sich im Kühler zu dunkelgelben Tropfen verdichtet. Die schlechte Ausbeute hat bis jetzt die Untersuchung verhindert.

Die Entstehung von Acetophenon ist vielleicht so zu erklären, dass das Aldehydphenylhydrazon sich zuerst in Benzolazoäthan umlagert, dieses dann nach Art einer Diazoverbindung Stickstoff abspaltet und das Methylen schliesslich zu Carbonyl oxydirt wird:

$$CH_3.CH:N.NH.C_6H_5 \rightarrow CH_3.CH_2.N:N.C_6H_5$$
$$\rightarrow CH_3.CH_2.C_6H_5 \rightarrow CH_3.CO.C_6H_5.$$

Hrn. Dr. Wilhelm Schmitz habe ich für seine werthvolle Unterstützung vielmals zu danken.

## 362. H. Ley: Ueber Oxyamidoxime, eine neue Klasse von Hydroxylaminderivaten. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. August.)

Körper mit der Atomgruppirung NH . OH, welche man die primäre Hydroxylamingruppe nennen könnte, lassen sich in zwei Klassen eintheilen:

1. Derivate des Hydroxylamins, welche die primäre Hydroxylamingruppe in Verbindung mit einem Kohlenwasserstoffradical enthalten; die bestuntersuchten Vertreter sind die Benzylhydroxylamine Behrend's und das Phenylhydroxylamin Bamberger's.

2. Derivate, bei denen die Gruppe NH . OH mit einem Säureradical verbunden ist. Diese Körper sind im Gegensatz zu den vorigen mehr oder weniger leicht in Säure und Hydroxylamin spaltbar. Die Untersuchungen an den beststudirten Körpern dieser zweiten Klasse:

a) R . C : O . NH . OH (Hydroxamsäuren) b) R . C . (: NR') NH . OH (Amidoxime)

haben noch eine andere Formel wahrscheinlich gemacht:

$a_1$) R . C . (OH) : N . OH $b_1$) R . C(NHR') : N . OH,

welche aus Formel a) und b) dadurch hervorgeht, dass sich die primäre Hydroxylamingruppe in die Isonitrosogruppe umlagert, wodurch alsdann die Körper als wahre Abkömmlinge von Oximen erscheinen; ja, es ist wahrscheinlich, dass der Mehrzahl dieser Körper in Folge ihrer ausgesprochen sauren Eigenschaften die Oximformel zukommt. Es hat nun wegen der Reactionsfähigkeit der primären Hydroxylamingruppe ein Interesse, Säurederivate des Hydroxylamins darzustellen, bei denen jene Atomverschiebung unmöglich gemacht wird.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Imidchloriden auf Hydroxylamin die primär höchst wahrscheinlich entstehenden Oxyamidine sich spontan in die Tiemann-schen Anilidoxime umlagern:

$$R.C\begin{cases}NR'\\NH.OH\end{cases} \longrightarrow R.C\begin{cases}NH.R'\\N.OH\end{cases}$$

Diese Atomwanderung wird nun compensirt, wenn es gelingt, die Imidgruppe (NR')'' durch die äquivalente Isonitrosogruppe selbst zu ersetzen, wodurch dann die Tautomerie aufgehoben wird und identische Formen erscheinen:

$$C\begin{cases}N.OH\\NH.OH\end{cases} \longrightarrow C\begin{cases}NH.OH\\N.OH\end{cases}$$

[1]) Diese Berichte 31, 240.

Es ist nun möglich gewesen, diese Verhältnisse zu realisiren durch das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Hydroxamsäurechloride, eine Reaction, welche nach folgendem Schema verläuft:

$$R.C.(:N.OH).Cl + H_2N.OH = R.C.(:N.OH)NH.OH + HCl.$$

Ich bezeichne diese Klasse von Hydroxylaminderivaten von eindeutig bestimmter Constitution, sowohl Oxime als primäre Hydroxylaminkörper darstellend, vorläufig als Oxyamidoxime.

Von den bekannten, die Atomgruppirung CCl.(:N.OH) enthaltenden Körpern wurden zuerst die nach Werner[1]) aus Benzaldoximen durch Einwirkung von Chlor erhältlichen Hydroxamsäurechloride untersucht, und zwar wurde vorläufig die

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzhydroxamsäurechlorid

studirt. Wie früher[2]) wurde die Beobachtung gemacht, dass ein Ueberschuss von Hydroxylamin die Reaction günstig beeinflusst; es kamen auf 1 Mol. des Chlorids 3 Mol. Hydroxylamin in Anwendung:

a) 4.2 g salzsaures Hydroxylamin wurden in der eben nöthigen Menge Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt. Zu der vom Kochsalz befreiten, völlig neutralen Hydroxylaminlösung (ein Ueberschuss an Aethylat ist sorgfältig zu vermeiden) wird eine ätherische Lösung von 3 g Benzhydroxamsäurechlorid zugegeben. Durch die Eisenchloridfärbung kann man sich von dem sofortigen Eintritt der Reaction überzeugen. Nach 12-stündigem Stehen wird das Lösungsmittel im Vacuum bei 25° abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Oxim meist ölig zurück, erstarrt aber sofort nach Zusatz weniger Tropfen Benzol. Zur Reinigung wird das Rohproduct in Essigester gelöst und durch allmählichen Zusatz von Ligroïn langsam ausgefällt.

b) Bei einem späteren Versuche wurde auf die Isolirung des Benzhydroxamsäurechlorids verzichtet, und das directe Einwirkungsproduct von Chlor auf Benzaldoxim mit Hydroxylamin behandelt:

30 g Benzaldoxim werden in chloroformischer Lösung nach Werner's[3]) Vorschrift mit Chlor behandelt. Nach beendigter Reaction wird das Lösungsmittel sowie der gelöste Chlorwasserstoff in einem mit Paraffin und Kali beschickten Vacuumexsiccator entfernt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Man verarbeitet die angegebene Menge zweckmässig in drei Portionen, indem man jede zu einer aus 17.4 g salzsaurem Hydroxylamin bereiteten Lösung der Base hinzu-

[1]) Diese Berichte 27, 2197. [2]) Diese Berichte 31, 241.
[3]) Diese Berichte 27, 2197.

fügt. Zur Darstellung der letzteren wird das Chlorhydrat in der gerade nöthigen Menge siedenden Wassers gelöst und heiss mit Natriumäthylat versetzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie bei a).

Letzteres Verfahren empfiehlt sich durch grössere Einfachheit, obgleich die Ausbeute hinter demjenigen nach a) zurücksteht.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

$C_7H_8N_2O_2$. Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.
Gef. » 54.9, 54.9, » 5.3, 5.4, » 18.2.

Benzenyloxyamidoxim bildet, aus Ligroïn und Essigester krystallisirt, prächtig glänzende, tafelförmige Krystalle, die leicht in beträchtlicher Grösse erhalten werden können. Im Capillarröhrchen erhitzt, zersetzt sich der Körper unter enormer Gasentwickelung bei 115°. Das Oxim löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Wasser, besonders beim Erwärmen, nicht in Ligroïn.

Wie das von mir beschriebene Oxyamidin[1]), zeigt auch dieses Hydroxylaminderivat Eisenreaction und zwar in alkoholischer wie wässriger Lösung mit blauer Farbe. Es bietet sich hier ein neues Beispiel, dass Körper mit der Gruppe NH.OH bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Atomcomplexes mit Doppelbindung, hier der Gruppe (:N.OH), charakteristische Eisenreaction geben.

Wie die Bamberger'schen Azohydroxyamide und das von mir dargestellte Oxyamidin besitzt die neue Verbindung schwach saure Eigenschaften, welche durch die Existenz eines charakteristischen, rothbraunen Kupfersalzes angezeigt werden. Auf Zusatz von alkoholischem Kupferacetat scheidet sich das in feinen, mikroskopischen Blättchen krystallisirende Salz sofort aus. Es besitzt die Farbe einer dunklen Bronce und ist in organischen Lösungsmitteln wie in Wasser unlöslich.

$C_{14}H_{14}N_4O_4Cu$. Ber. N 15.33 Gef. N 15.1.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Quecksilberchlorid eine rein gelbe Fällung, wahrscheinlich ein Mercurisalz. Ammoniak und Alkalien erzeugen in der Lösung des Oxims eine blaue Färbung.

Die Anwesenheit der NH.OH-Gruppe verräth sich durch die stark reducirenden Eigenschaften: Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden schon in der Kälte sofort reducirt.

Beim Behandeln des Körpers mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt derselbe unter starker Gasentwickelung und vorwiegender Bildung von Benzonitril. Es erinnert dieses Verhalten an das der Synoxime besonders in der aliphatischen Reihe, und es ist

[1]) Diese Berichte 31, 243.

nicht unwahrscheinlich, dass dieses Oxyamidoxim seiner Configuration nach ein Synoxim darstellt, welches im Sinne des Schemas:

$$R.\overset{\cdot\cdot}{C}.NH.OH \longrightarrow R.\overset{\cdot\cdot}{C}$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}.OH \qquad\qquad \overset{\cdot\cdot}{N}$$

in Benzonitril zerfällt. Die gasförmigen Zersetzungsproducte wurden bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Das Benzenyloxyamidoxim und seine Derivate werden nach verschiedenen Richtungen hin noch näher untersucht; auch wird es meine Aufgabe sein, diese Reaction auf andere die Gruppe CCl.(:N.OH) enthaltende Körper auszudehnen, sowie aus dem Chlorid der Formhydroxamsäure, Formylchloridoxim, das Anfangsglied dieser Körperklasse darzustellen.

---

## 363. Hugh Ryan: Ueber einige Amidoketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Amidoketone, welche die Amidogruppe an einem Alkyl enthalten, sind in grösserer Zahl durch die Untersuchungen S. Gabriel's und seiner Schüler[1]) bekannt geworden. Ich habe zwei neue Glieder dieser Körperklasse dargestellt und einige ihrer Umsetzungen studirt.

*I. Amido-m-xylylaceton, $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_4.CH_3).NH_2$.*

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde unter Anlehnung an das Verfahren von V. Meyer und J. Züblin[2]) *m*-Xylylacetessigester, welcher wie üblich bereitet war, mit Salpetrigsäure in *i*-Nitroso-*m*-xylylaceton verwandelt und letzterer der Reduction unterworfen.

1. *m*-Xylylacetessigester, $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_4.CH_3).CO_2C_2H_5$. Zu einer Lösung von 17g Natrium in 260 ccm Alkohol fügt man zunächst 100g Acetessigester und dann sofort 120g *m*-Xylylbromid, $BrCH_2.C_6H_4.CH_3$. Dabei scheidet sich sofort unter lebhafter Reaction Bromnatrium ab. Nach etwa zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ist das Gemisch neutral; man verjagt nun den Alkohol, fügt Wasser hinzu, um das Bromnatrium zu lösen, hebt die aus dem neuen Ester bestehende Schicht ab und trocknet sie mit

---

[1]) S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte 26, 2199; S. Gabriel und Th. Posner, ebend. 27, 1037, 1141; G. Kalischer, ebend. 28, 1513; H. Künne, ebend. 28, 2036; L. Behr-Bregowski, ebend. 30, 1515; S. Gabriel und R. Stelzner, ebend. 29, 2603.

[2]) Diese Berichte 11, 323.

Pottasche. Der Ester destillirt bei 195° und 36 mm Druck als schwach gelbliches Oel, welches sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, sehr langsam in verdünntem Alkali löst, und mit starker Natronlauge geschüttelt ein krystallisirtes Natriumsalz liefert. Die Ausbeute an Ester betrug 67 pCt. der Theorie.

0.3676 g Sbst.: 0.2616 g $H_2O$, 0.9716 g $CO_2$.

$C_{14}H_{18}O_3$. Ber. C 71.8, H 7.7.
Gef. » 72.1, » 7.9.

2. Isonitrosoxylylessigsäure, $CH_3.C_6H_4.CH_2.C(:N.OH)CO_2H$. 15 g der vorerwähnten Verbindung wurden mit einer Lösung von 4 g Kali versetzt und etwa 400 ccm Alkohol bis zum Verschwinden der Schichten zugesetzt; dann fügte man 4 g Natriumnitrit in wässriger Lösung hinzu, kühlte das Ganze mit einer Kältemischung und säuerte es mit 50-procentiger Schwefelsäure an, wobei man es tüchtig durchschüttelte; dann wurde es alkalisirt, 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, darauf angesäuert und ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Aethers verbliebene Oel gab im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure farblose Nadeln vom Schmp. 139°. Die Ausbeute war nur gering.

0.1550 g Sbst.: 0.0864 g $H_2O$, 0.3528 g $CO_2$.

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. C 62.2, H 5.7.
Gef. » 62.1, » 6.2.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, nicht in Ligroïn, giebt nicht die Liebermann'sche Reaction, löst sich farblos in Alkali und liefert ein Silbersalz, $C_{10}H_{10}AgNO_3$, welches sich am Licht etwas dunkel färbt.

$C_{10}H_{10}AgNO_3$. Ber. Ag 36.0. Gef. 36.0.

3. Isonitroso-*m*-xylylaceton, $CH_3.CO.C(CH_2.C_6H_4.CH_3):N.OH$, wird wie folgt erhalten. Man mischt 28.6 g *m*-Xylylacetessigester mit 20.5 g Kali in ca. ½ L Wasser durch und lässt das Ganze 3 Tage stehen, indem man es von Zeit zu Zeit mit der Schüttelmaschine durchschüttelt. Dann giebt man 9 g Natriumnitrit hinzu, säuert unter Kühlung und Umschütteln an und macht es dann wieder alkalisch. Durch Ausäthern wird dem Gemisch nunmehr etwa ⅓ des Esters unverändert entzogen. Die alkalische Lösung bleibt 4 Tage lang stehen, wird dann angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der Auszug hinterlässt beim Verdunsten einen Rückstand, der im Vacuum nach einigen Tagen zu Nadelbüscheln erstarrt. Diese lösen sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, in Alkali mit gelber Farbe, sind umkrystallisirbar aus heissem Ligroïn und schmelzen bei 54 — 55°.

0.1900 g Sbst.: 0.1212 g $H_2O$, 0.4772 g $CO_2$.
0.1293 g Sbst.: 0.084 g $H_2O$, 0.3258 g $CO_2$.
0.1313 g Sbst.: 8.1 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{11}H_{13}NO_2$. Ber. C 69.1, H 6.8, N 7.3.
Gef. » 68.7, 68.5, » 7.2, 7.1, » 7.2.

4. Amido-*m*-xylylaceton, $CH_3 . CO . CH(CH_2 . C_6H_4 . CH_3) . NH_2$, entsteht, wenn man 4.2 g Isonitrosoketon zu einer Lösung von 10 g krystallisirtem Zinnchlorür in 15 ccm rauchender Salzsäure unter tüchtigem Schütteln und Kühlen allmählich hinzufügt, wobei sich ein Zinndoppelsalz ausscheidet. Alsdann giebt man 200 ccm Wasser und gekörntes Zinn hinzu und erwärmt das Ganze 15 Minuten auf dem Wasserbade, um das Zinn-Chlorid in -Chlorür zu verwandeln. Die heisse Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt, filtrirt, zunächst über freiem Feuer, dann im Vacuum bei 45° eingedampft, wonach der Rückstand beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Masse löst man nach dem Trocknen über Schwefelsäure in wenig heissem Alkohol, filtrirt von Spuren Salmiak ab und versetzt das Filtrat mit Aether, worauf das Chlorhydrat des Amido-*m*-xylylacetons, $C_{11}H_{15}NO . HCl$ in Krystallen vom Schmp. 150 — 151° anschiesst.

0.2082 g Sbst.: 0.1411 g AgCl.

0.1998 g Sbst.: 12.3 ccm N (26°, 757 mm).

$C_{11}H_{16}NOCl$. Ber. Cl 16.6, N 6.6.
Gef. » 16.8, » 6.8.

Das farblose Salz löst sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether und reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Bei späteren Darstellungen erwies es sich zweckmässiger, das ausgeschiedene Zinndoppelsalz abzusaugen, in heissem Wasser zu lösen und die Lösung nach Ausfällung des Zinns als Disulfid auf dem Wasserbade einzudampfen. Ausbeute ca. 50 pCt. der Theorie.

Das erwähnte Zinndoppelsalz, $(C_{11}H_{15}NO)_2H_2SnCl_6$, ist farblos, bräunt sich an der Luft, schmilzt bei 177 — 178° und lässt sich aus rauchender Salzsäure umkrystallisiren.

0.3110 g Sbst.: 0.069 g $SnO_2$.

$C_{22}H_{32}N_2O_2SnCl_6$. Ber. Sn 17.1. Gef. 17.4.

Das Platinsalz, $(C_{11}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$, fällt aus concentrirter Lösung in gelben Krystallen aus, schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 187° und wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

0.1200 g Sbst.: 0.0305 Pt.

$C_{22}H_{32}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.5. Gef. Pt 25.4.

Das Pikrat, $C_{11}H_{15}NO . C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus wenig Wasser und schmilzt bei 87°.

0.1811 g Sbst.: 22.2 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{17}H_{18}N_4O_8$. Ber. N 13.8. Gef. N 13.9.

Mit Kalium-Rhodanat resp. -Cyanat setzt sich das salzsaure Amidoketon in üblicher Weise um; man erhält nämlich

*m*-Xylyl-methylimidazolylmercaptan,

$$C_8H_9 . \overset{\cdot\cdot}{C} - N \atop CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . NH \rangle C . SH \quad \text{oder} \quad CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} - N \atop C_8H_9 . \overset{\cdot\cdot}{C} . NH \rangle C . SH,$$

in mikroskopischen Kryställchen vom Schmp. 267°, wenn man äquimolekulare Mengen salzsaures Amidoketon und Kaliumrhodanat in

wässriger Lösung auf dem Wasserbade eindampft, den Rückstand mit Wasser wäscht und aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt.

0.1327 g Sbst.: 0.3222 g $CO_2$, 0.0770 g $H_2O$.

$C_{12}H_{14}N_2S$. Ber. C 66.1, H 5.4.
Gef. » 66.2, » 5.4.

*m*-Xylyl-methylimidazolon, $\begin{matrix} C_8H_9 . C . NH \\ CH_3 . C . NH \end{matrix}\!\!>\!CO$,

wird analog dem Vorigen gewonnen und gereinigt und schmilzt bei 265°.

0.0982 g Sbst.: 11.8 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{12}H_{14}N_2O$. Ber. N 12.2. Gef. N 12.6.

*II. p-Methyl-α-amidoacetophenon, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2 . NH_2$.*

Als Ausgangsmaterial diente *p*-Methyl-α-chloracetophenon, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2Cl$, welches unter Anlehnung an die Vorschrift von Collet mittels Chloraluminium bereitet wurde [1]). Zu dem Ende bedeckte man 30 g feingepulvertes Chloraluminium mit Schwefelkohlenstoff, fügte allmählich ein Gemisch von 50 g Toluol und 21 g Chloracetylchlorid hinzu und vollendete die Reaction durch Erwärmen auf 50°. Es wurden 22 g des gewünschten Chlorkörpers vom Schmp. 55—56° (Sdp. 260 — 265° unter partieller Zersetzung) erhalten, d. h. 71 pCt. der Theorie, sodass Verley's [2]) Angabe, ein Ueberschuss von Chloraluminium vermindere die Ausbeute, nicht zutrifft, wie auch Boeseken [3]) gefunden hat.

Durch 1-stündiges Erhitzen einer innigen Mischung von 16.8 g des chlorirten Ketons und 18.5 g Phtalimidkalium auf 160° gewinnt man eine beim Erkalten erstarrende braune Masse, welche nach dem Auskochen mit Wasser und Alkohol und durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig

*p*-Methyl-α-phtalimidoacetophenon, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2 . N : C_8H_4O_2$, liefert. Der Körper stellt octaëderähnliche Krystalle vom Schmp. 175—176° dar. Ausbeute 20 g.

0.1956 g Sbst.: 9.3 ccm N (25.5°, 756 mm).

$C_{17}H_{13}NO_3$. Ber. N 5.0. Gef. N 5.3.

Der Körper löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether, leicht in heissem Eisessig.

Das zugehörige Phenylhydrazon, $CH_3 . C_6H_4 . C(N_2H . C_6H_5) . CH_2 . N : C_8H_4O_2$, entsteht aus den Componenten in eisessigsaurer Lösung, und schiesst in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 154° an.

0.1166 g Sbst.: 0.3172 g $CO_2$, 0.0602 g $H_2O$.

$C_{23}H_{19}N_3O_2$. Ber. C 74.7, H 5.2.
Gef. » 74.2, » 5.7.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 506. [2]) Ebend. 17, 706. [3]) Ebend. 19, 906.

Die entsprechende *p*-Methylacetophenon-*α*-phtalaminsäure, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2 . NH . CO . C_6H_4 . CO_2H$, wird erhalten, wenn man das Phtalimidoketon in warmem alkoholischem Kali löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure fällt und die Fällung aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 165°.

0.1826 g Sbst.: 7.9 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{17}H_{15}NO_4$. Ber. N 4.7. Gef. N 4.9.

Das Kupfersalz ist eine krystallinische, blaue, das Silbersalz, $C_{17}H_{14}AgNO_4$ (ber. Ag 26.7, gef. Ag 26.8), eine krystallinische, weisse Fällung.

Kocht man die Aminsäure mit 4 Theilen starker Salzsäure 1 Std. lang am Rückflusskühler, so erhält man neben Phtalsäure, die nach dem Erkalten sich abscheidet, salzsaures *p*-Methyl-*α*-amidoacetophenon, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2 . NH_2 . HCl$, welches in Lösung bleibt und nach dem Eindampfen und Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Nädelchen darstellt. Sie schmelzen bei 206° zu einer rothen Flüssigkeit.

0.1920 g Sbst.: 0.1512 g AgCl.

0.1573 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 755 mm).

$C_9H_{12}NOCl$. Ber. N 7.5, Cl 19.2.
Gef. » 7.3, » 19.4.

Die Lösung des Salzes reducirt sofort Fehling'sche Lösung und giebt mit fixem Kali die freie Base, die sich sofort unter Röthung zersetzt.

Das Goldsalz, $C_9H_{11}NO . HAuCl_4$, fällt aus concentrirter Lösung in langen Nadeln vom Schmp. 167°.

0.0990 g Sbst.: 0.0400 g Au.

$C_9H_{12}NOAuCl_4$. Ber. Au 40.2. Gef. Au 40.4.

Das Platinsalz, $(C_9H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Prismen vom Schmp. 206°.

0.1203 g Sbst.: 0.0336 g Pt.

$C_{18}H_{24}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.6. Gef. Pt 27.8.

Das Pikrat, $C_9H_{11}NO . C_6H_3N_3O_7$, wird mittels $^1/_{10}$-n-Natriumpikratlösung gefällt und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 176°.

0.1007 g Sbst.: 12.8 ccm N (22.5°, 738 mm).

$C_{15}H_{14}N_4O_8$. Ber. N 14.8. Gef. N 14.4.

## 364. Adolf Günther: Synthese des *d*- und *l*-β-Aethylpiperidins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Die β-Alkylpyridine und β-Alkylpiperidine stehen in enger Beziehung zu den Alkaloïden Strychnin, Brucin, Veratrin, Cinchonin und Nicotin und sind als Abbauproducte genannter Alkaloïde von verschiedenen Forschern dargestellt worden, so das β-Aethylpyridin aus Strychnin[1]), Brucin[2]) und Veratrin[3]), das β-Aethylpyridin aus Cinchonin[4]) und Brucin[5]), das β-Propylpyridin[6]) aus Nicotin. Aus diesen β-Alkylpyridinen hat man die entsprechenden Piperidine gewonnen, so das β-Aethylpiperidin[7]) von Wischnegradsky und Oechsner de Coninck, die es jedoch nicht in reinem Zustande erhielten.

Erst Stoehr[8]) gelang es auf synthetischem Wege, reines β-Aethylpyridin und aus diesem durch Reduction β-Aethylpiperidin darzustellen. Er beobachtete β-Aethylpyridin bei der Einwirkung von Ammoniumphosphat auf Glycerin und konnte die Identität des synthetischen β-Aethylpiperidins mit dem aus Brucin[9]) erhaltenen feststellen.

Nachdem Gabriel[10]) eine neue Synthese des Piperidins aufgefunden und auf analogem Wege Funk[11]) und Granger[12]) die Synthese des β-Methyl- bezw. β-Propyl-Piperidins ausgeführt hatten, schien es von Interesse, das mittlere Glied dieser Reihe, das β-Aethylpiperidin, in gleicher Weise zu synthetisiren, es mit dem oben-

---

[1]) Stoehr, diese Berichte **20**, 810 und 2727; Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **42**, 399; Loebisch und Malfatti, Monatsh. 9, 632.

[2]) Berend und Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **42**, 419.

[3]) F. B. Ahrens, diese Berichte **23**, 2706.

[4]) Williams, diese Berichte **14**, 1109; Wischnegradsky, diese Berichte **12**, 1480 und **13**, 2401; Oechsner de Coninck, Compt. rend. **91**, 296 und **92**, 413; Oechsner de Coninck, Ann. chim. [5] **27**, 462; Weidel und Hazura, Monatsh. 3, 780.

[5]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. **95**, 298 und **96**, 437; Ann. chim. [5] **27**, 509; Berend und Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **42**, 420; Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 22.

[6]) Cahours und Étard, Compt. rend. **92**, 1079.

[7]) Wischnegradsky, diese Berichte **13**, 2401.

[8]) Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 44.

[9]) Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 22.

[10]) Gabriel, diese Berichte **25**, 416.

[11]) Funk, diese Berichte **26**, 2568.

[12]) Granger, diese Berichte **28**, 1197.

erwähnten zu vergleichen und eine Spaltung des β-Aethylpiperidins in die beiden optischen Componenten zu bewerkstelligen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Gabriel habe ich dieses Thema bearbeitet und will hier nur vorausschicken, dass das von mir synthetisirte β-Aethylpiperidin sich mit dem von C. Stoehr erhaltenen völlig identisch erwiesen hat.

Der Gang der Synthese ist folgender: Durch Einwirkung von Natriumphenolat auf Trimethylenchlorobromid entsteht γ-Chlorpropylphenyläther:

$$Cl\,C_3H_6\,Br + Na\,O\,C_6H_5 = Cl\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,O\,C_6H_5 + Na\,Br.$$

Wirkt auf diesen Körper 1 Molekül Mononatriummalonsäureäthylester ein, so gelangt man zum γ-Phenoxypropylmalonsäureester, $C_6H_5O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2{>}C(CO_2C_2H_5)_2$, und gewinnt durch Ersetzung des Wasserstoffatoms *H im erhaltenen Ester durch die Aethylgruppe vermittelst Aethyljodids den γ-Phenoxypropyläthylmalonsäureester:

$$C_6H_5O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2{>}C{<}\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

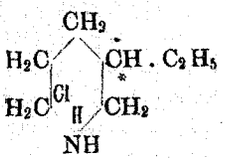
welcher zur freien Säure verseift wird, die mit Leichtigkeit in Kohlensäure und α-Aethyl-δ-phenoxyvaleriansäure,

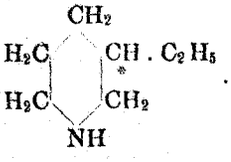
$$C_6H_5O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2{>}CH\,.\,COOH,$$

übergeht. Durch Erhitzen mit Bleirhodanat verwandelt sich diese in ihr Nitril, das durch Natrium in heisser, absolut-alkoholischer Lösung zum β-Aethyl-ε-phenoxyamylamin reducirt wird:

$$(C_6H_5O\,.\,C_3H_6)\,.\,(C_2H_5)\,.\,CH\,.\,CN \rightarrow (C_6H_5O\,.\,C_3H_6)\,.\,(C_2H_5)CH\,.\,CH_2\,.\,NH_2.$$

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure geht diese Base in β-Aethyl-ε-chloramylamin über, das durch Erhitzen mit Alkali β-Aethylpiperidin liefert:





Dieses lässt sich über die Rechts- und Links-Tartrate[1]) in die optischen Componenten spalten.

[1]) Vergl. Ladenburg, diese Berichte 19, 2578; Marckwald, diese Berichte 29, 42.

## Experimentelles.

### γ-Chlorpropylphenyläther, $Cl(CH_2)_3OC_6H_5$.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials geschah nach der von Gabriel[1]) angegebenen Methode, und zwar wurden 160 g Natrium in 3 Litern absolutem Alkohol gelöst und zunächst mit 654 g Phenol, dann mit 1094 g Trimethylenchlorobromid versetzt. Die Ausbeute betrug 750 g γ-Chlorpropylphenyläther, d. h. 68 pCt. der Theorie.

### γ-Phenoxypropylmalonsäureester, $C_6H_5O(CH_2)_3CH(CO_2C_2H_5)_2$,

wurde unter Benutzung der Vorschrift von Granger[2]) bereitet, indem man 98 g Natrium in 2 Litern absolutem Alkohol mit 676 g Malonsäureäthylester und sodann mit 725 g γ-Chlorpropylphenyläther versetzte. Daraus resultirten 630 g γ-Phenoxypropylmalonsäureester vom Sdp. 216—219° bei 20 mm Druck, d. h. 56 pCt. der Theorie.

Der farblose, dickflüssige Ester zeigte folgende Siedepunkte:

| | |
|---|---|
| bei 14 mm . . . . . | 195—210° |
| » 20 » . . . . . | 215—220° |
| » 35 » . . . . . | 232—235°. |

Selbst bei so grosser Druckverminderung trat, wie bereits Granger beobachtete, während der Destillation stets partieller Zerfall ein.

Der Nachlauf, bei 228—230° (20 mm Druck) siedend, scheint der Analyse zu Folge zum Theil aus Di-γ-phenoxypropylmalonsäureester, $(C_6H_5O, C_3H_6)_2 : C : (CO_2C_2H_5)$, zu bestehen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{22}O_5$. | Ber. | C 65.31, | H 7.48. |
| $C_{25}H_{32}O_6$. | » | » 70.09, | » 7.47. |
| | Gef. | » 68.60, | » 7.63. |

### γ-Phenoxypropyläthylmalonsäureester, $C_6H_5O(CH_2)_3C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$.

In eine Lösung von 47.3 g Natrium in 1600 ccm absolutem Alkohol wurden 605 g Phenoxypropylmalonester eingetragen und nach erfolgter Auflösung 321 g (d. h. etwas mehr, als die theoretische Menge) Aethyljodid hinzugegeben. Der Beginn der Reaction machte sich durch lebhafte Erwärmung des Gemisches bemerkbar, doch musste zur Vollendung der Umsetzung 10 Stunden lang gekocht werden, worauf das Gemisch mit Salzsäure neutralisirt und der Alkohol abgedampft wurde. Der Rückstand, eine breiige rothe Masse, wurde mit Wasser versetzt und das sich dabei abscheidende dunkelrothe Oel mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des letzteren blieb ein klares, dickflüssiges Oel zurück, das im luftver-

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 25, 416.

[2]) Diese Berichte 28, 1109.

dünnten Raume fractionirt wurde; hierbei ging der reine Ester bei 22—23 mm Druck zwischen 227—230° über. Es stellt einen farblosen Syrup von der Consistenz des Glycerins dar und erstarrt noch nicht bei — 22°. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 460 g, d. h. 69 pCt. der theoretischen Ausbeute. Analysirt wurde der bei 228° unter 23 mm Druck siedende Antheil des Esters:

$C_{18}H_{26}O_5$. Ber. C 67.08, H 8.07.
Gef. » 67.38, » 8.06.

γ-Phenoxypropyläthylmalonsäure,
$C_6H_5O(CH_2)_3C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Da es nach Granger[1]) beim γ-Phenoxydipropylmalonsäureester nicht zweckmässig erscheint, Verseifung und Kohlensäureabspaltung nach der Methode von Bischoff und Hjelt[2]) zu gleicher Zeit vorzunehmen, so wurde auch hier der übliche Weg zur Verseifung des Esters beschritten, und aus der reinen Säure sodann Kohlensäure abgespalten.

Zu diesem Zwecke löste ich in 1 L Alkohol und 240 g Wasser 180 g Kalihydrat, fügte 451 g des erhaltenen Esters hinzu und erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbade eine Stunde lang. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols im Kolben verbleibende, gallertartige Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und zur Entfernung des unverbrauchten Esters mit Aether ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes der Säure schied sich auf Zusatz von Salzsäure die γ-Phenoxypropyläthylmalonsäure,

$$(C_6H_5 . O . C_3H_6) . (C_2H_5) : C : (COOH)_2,$$

als gelbliches, auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde und nach Verdampfen desselben als äusserst zähflüssiger Syrup zurückblieb.

Bei längerem Stehen (nach ca. 8 Tagen) erstarrte er zu concentrisch gruppirten Nadeln, die durch Aufstreichen auf Thon von anhaftender Flüssigkeit befreit wurden. Die Säure ist in den üblichen Solventien mit Ausnahme des Wassers leicht löslich. Sie lässt sich aus Aether gut umkrystallisiren und bildet feine prismatische Nadeln, die bei 89—90° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und zwischen 140—200° sehr lebhaft Kohlensäure entwickeln. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

$C_{14}H_{18}O_5$. Ber. C 63.16, H 6.77.
Gef. » 63.07, » 6.84.

Die Lösung des Ammoniumsalzes der Säure giebt mit Chlorcalcium einen in Wasser schwer löslichen, weissen, flockigen, mit

[1]) Diese Berichte 28, 1197. [2]) Diese Berichte 21, 2093.

Kupfersulfat einen hellgrünen, undeutlich krystallinischen Niederschlag. Das Kupfersalz schmilzt nach vorangegangener Bräunung constant bei 231—233° unter Zersetzung. Das Silbersalz bildet ein weisses, amorphes Pulver.

α-Aethyl-δ-phenoxyvaleriansäure,
$[C_6H_5 . O . CH_2 . CH_2 . CH_2] . [C_2H_5] . CH . COOH$,

bildet sich mit grosser Leichtigkeit aus der γ-Phenoxypropyläthylmalonsäure durch Erhitzen auf 140° und schliesslich bis auf 200°. Die Hauptmenge der Säure destillirt bei 320—330°, die reine, farblose Säure siedet bei 322—323°. Bei der Destillation findet partieller Zerfall statt.

Nach Zusatz einiger Krystalle fester, durch starke Abkühlung erhaltener Säure erstarrt die farblose oder noch etwas gelblich gefärbte Säure zu sternförmig gruppirten Nadeln. Auf Thon getrocknet schmilzt sie bei 63° zu einer farblosen Flüssigkeit, sintert jedoch schon bei 60° zusammen.

Aus Petroläther ist die Säure leicht umzukrystallisiren. Sie löst sich leicht in Aether und Alkohol.

Die Ausbeute betrug 240 g, d. h. 77 pCt. der Theorie, bezogen auf den angewandten γ-Phenoxypropyläthylmalonsäureester.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.
Gef. » 69.78, » 8.43.

α-Aethyl-δ-phenoxyvaleronitril, $C_6H_5O(CH_2)_3C(C_2H_5)CN$.

Durch die verlustreiche Darstellung dieses Nitrils aus der zugehörigen Säure wird die schliessliche Ausbeute an β-Aethylpiperidin um ein ganz Erhebliches herabgedrückt. Zur Verwendung kam die Methode von Krüss[1]), da die übrigen Darstellungsreihen der Nitrile nach den Untersuchungen Granger's[2]) nicht ergiebiger erscheinen.

233 g Säure wurden mit 270 g Bleirhodanat in einer geräumigen Kupferretorte im Oelbade auf 200—220° erhitzt. Sodann steigerte ich die Hitze bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung. Die flüchtigen Producte wurden über freier Flamme abdestillirt. Es ging eine goldgelbe, widerwärtig riechende Flüssigkeit zwischen 280—320° über, die durch unverbrauchte Säure und schwefelhaltige Nebenproducte verunreinigt war. Daher wurde sie mit Kalilauge versetzt und das Nitril ausgeäthert. Nach Verdampfen des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, das bei 315—320° überging.

[1]) Diese Berichte 17, 1767.
[2]) Diese Berichte 30, 1054.

Das reine Nitril siedet zwischen 315—317° nicht ohne partielle Zersetzung. Die Ausbeute betrug nur 80 g, d. h. 38 pCt. der Theorie.

$C_{13}H_{17}NO$. Ber. C 76.84, H 8.37.
Gef. » 76.64, » 8.59.

β-Aethyl-ε-phenoxyamylamin,

$$C_6H_5O.CH_2.CH_2.\begin{matrix}CH_2\\CH_3.CH_2\end{matrix}>CH.CH_2.NH_2.$$

Zur Ueberführung des Nitrils in das zugehörige Amin löste ich 80 g Nitril in 3000 ccm absolutem Alkohol und gab zu der heissen Lösung 190 g Natrium in kleinen Stücken. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf abgeblasen und die auf der wässrigen Flüssigkeit als braune Schicht sich abscheidende, fettaminartig riechende Base mit Aether aufgenommen.

Man entzieht die Base der ätherischen Lösung mit Salzsäure und gewinnt das Chlorhydrat nach Abdampfen der salzsauren Lösung in Form eines dunkelbraunen, mit Krystallen durchsetzten, zähen Syrups.

Das Pikrat diente zur Charakterisirung der Base. 1 g des braunen Syrups in Wasser gelöst, wurde mit einigen Tropfen $^1/_{10}$-Normalnatriumpikratlösung versetzt, der schmutzig-gelbe Niederschlag abfiltrirt und diese Fällung im Filtrate so oft wiederholt, bis sich feine, citronengelbe Nädelchen abschieden (0.7 g).

Das Pikrat schmilzt bei 104—106° zu einer rothgelben, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu gelben, krystallinischen Blättchen erstarrt.

$C_{19}H_{24}O_8N_4$. Ber. C 53.51, H 5.50, N 12.84.
Gef. » 53.34, » 5.70, » 12.67.

β-Aethyl-ε-chloramylamin, $Cl(CH_2)_3.CH(C_2H_5)CH_2.NH_2$.

Das Chlorhydrat der Phenoxybase wird mit 4—5 Theilen rauchender Salzsäure 20 Stunden auf 100° erhitzt. Sodann verdampft man den Rohrinhalt, der eine schwarzbraune Flüssigkeit darstellt, auf dem Wasserbade, wobei eine dunkelbraune, schmierige Masse, die nicht weiter gereinigt werden konnte, hinterbleibt.

Zur Festlegung der entstandenen chlorirten Base wurde das Pikrat, $C_7H_{16}ClN.C_6H_3N_3O_7$, nach der oben beschriebenen Weise in feinen, eigelben Nadeln bereitet. Es schmilzt bei 145° zu einer gelben Flüssigkeit, lässt sich aus Alkohol (50 pCt.) mit Leichtigkeit umkrystallisiren und ist leicht löslich in Aether.

$C_{13}H_{19}O_7N_4Cl$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.53.

Das Chloroplatinat fällt aus der wässrigen Lösung der salzsauren Base als wolkiger, aus mikroskopischen, mattgelben Nadeln bestehender Niederschlag aus. Es schwärzt sich gegen 225° und schmilzt unter Aufschäumen bei 242—244°.

$(C_7H_{17}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.73. Gef. Pt 27.55.

### β-Aethylpiperidin.

Das von Phenol und überschüssiger Salzsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade befreite rohe β-Aethyl-ε-chloramylamin (s. oben) wird in wenig Wasser gelöst und mit Kalilauge übersättigt. Hierbei scheidet sich die freie Chlorbase in Form himbeerrother[1]) Oeltropfen aus der Flüssigkeit ab. Das Ganze wird sodann im zugestöpselten Rundkolben ca. $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei spaltet sich unter Ringschluss ein Molekül Salzsäure ab.

Die auf der Flüssigkeit als tiefrothe Oelschicht abgeschiedene Piperidinbase, die einen unangenehmen coniinartigen Geruch verbreitet, wird sodann mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat, in welchem die Base theils gelöst ist, zum grösseren Theile als farblose Oelschicht schwimmt, giebt mit Salzsäure neutralisirt und verdampft einen schwach rosa gefärbten Krystallkuchen, der an der Luft mit Begierde Feuchtigkeit anzieht und aus β-Aethylpiperidinchlorhydrat besteht; es schiesst aus heissem Benzol in prächtigen, feinen, oft centimeterlangen, weissen Nadeln an, die bei 100° getrocknet, zwischen 140—142° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Die Base ist also identisch mit dem durch Reduction von β-Aethylpyridin erhaltenen β-Aethylpiperidin, dessen Chlorhydrat nach C. Stoehr[2]) den Schmp. 141—142° besitzt.

$C_7H_{16}NCl$. Ber. Cl 23.75. Gef. Cl 24.01.

Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol. Das Pikrat der Base scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von $^1/_{10}$-Normalnatriumpikratlösung als gelbes Oel ab, das erst nach längerer Zeit zu feinen Nadeln erstarrt, die bei 62—63° schmelzen; C. Stoehr giebt 63° an.

Das Platinsalz scheidet sich, nach Stoehr's Vorschrift dargestellt, erst allmählich aus schwach mit Salzsäure angesäuerter Lösung in gelbrothen Nadeln aus und zeigt den Schmp. 181° (Stoehr 180°).

Um die freie Base zu gewinnen, wurde das rohe salzsaure β-Aethylpiperidin in möglichst wenig Wasser gelöst, die Base mit Kali in Freiheit gesetzt und mit festem Kali getrocknet. Bei der fractionirten Destillation ging die Hauptmenge der Flüssigkeit zwischen 152—155° über. Daraus wurden 16 g reine Base vom Sdp. 154—155° gewonnen.

Das β-Aethylpiperidin bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von mehr coniinartigem, als piperidinartigem Geruch, raucht an der Luft und bildet mit Salzsäuredämpfen starke, weisse Nebel. In Wasser ist die Base wenig löslich. Sie erwies sich

[1]) Vergl. hierzu S. Gabriel, diese Berichte 25, 420.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 44.

optisch gänzlich inactiv. Ihr specifisches Gewicht wurde zu $d_{4^\circ}^{15^\circ} = 0.871$ gefunden.

Hr. Geheimrath Prof. Dr. Ehrlich war so liebenswürdig, die Base auf ihre toxischen Eigenschaften zu prüfen. Ihm verdanke ich folgende Angaben.

Das $\beta$-Aethylpiperidin bedingt in Dosen von 0.12 g und 0.18 g, in Form des Chlorhydrates einem Kaninchen von 1000 g injicirt, keine krankhaften Erscheinungen. 0.263 g Base, in Form des Chlorhydrates injicirt, stellt noch nicht die tödtliche Dosis dar, bewirkt jedoch schwere Vergiftungserscheinungen, die im Gegensatz zum Coniin sehr spät, $1^1/_2$ Stunden nach der Injection, eintraten. Es entstanden starke tetanische Muskelkrämpfe und Speichelfluss. Das Krankheitsbild entspricht dem beim $\beta$-Propylpiperidin[1]) beobachteten, doch ist die Giftigkeit auf mehr als die Hälfte reducirt. Es scheint also, dass die Propylgruppe sowohl in $\alpha$- als in $\beta$-Stellung im Molekül eine grössere Giftigkeit bedingt, als die Aethylgruppe.

Für diese Mittheilung spreche ich Hrn. Geheimrath Ehrlich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

### Spaltung des $\beta$-Aethylpiperidins in seine optischen Componenten.

Die Spaltung alkylirter Piperidinbasen vermittelst der *d*-Tartrate, wie sie Ladenburg[2]) zuerst bei der Synthese des Coniins zur Anwendung brachte, hat jüngst durch Marckwald[3]) eine wünschenswerthe Ergänzung erfahren, indem letztgenannter Forscher $\alpha$-Pipecolin nicht nur mit *d*-Weinsäure, sondern auch mit *l*-Weinsäure combinirte und aus den so erhaltenen, schwerer löslichen Salzen die entsprechenden optisch activen Componenten gewann.

Auch im vorliegenden Falle bewährte sich ebenso, wie bei der Spaltung des $\beta$-Propylpiperidins durch Granger[4]), die Marckwald'sche Methode.

#### *l*-$\beta$-Aethylpiperidin-*d*-bitartrat.

14.8 g inactiver Base wurden mit einer Lösung von 19.8 g *d*-Weinsäure in 20 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade vorsichtig bis zu einem dicken Syrup eingedampft, der nach Anregung mit einigen *l*-$\beta$-Propylpiperidin-*d*-bitartratkrystallen zu einem festen, weissen Krystallbrei erstarrte. Diesen rührte ich mit wenig Wasser an und sog ihn mittels der Pumpe ab. Das Tartrat liess sich durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in feinen Tafeln und Nadeln erhalten; lufttrocken schmolz es bei 169—170° zu einer braunen Flüssigkeit. Erhalten wurden 12 g *d*-Tartrat.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1060.
[2]) Diese Berichte 19, 2584, 2975.
[3]) Diese Berichte 29, 42.
[4]) Diese Berichte 30, 1006.

*l*-β-Aethylpiperidin.

Zur Gewinnung der reinen Linksbase löst man 12 g *l*-β-Aethylpiperidin-*d*-bitartrat in möglichst wenig Wasser und macht die Base durch Kali frei. Sodann wurde ein kräftiger Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet und die auf dem Destillat als farblose Flüssigkeit schwimmende Base im Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt. Es sei noch bemerkt, dass in den ersten 40—50 ccm Destillat die gesammte Menge der Base enthalten ist. Durch Kali getrocknet bildet sie ein farbloses, an der Luft starke Nebel bildendes Oel vom Siedepunkt 155°. Die Ausbeute an reiner Linksbase betrug 3.4 g.

Im 100 mm-Rohr, das ca. 2.5 g Base fasste, zeigte die Base im Laurent'schen Halbschattenapparat starke Ablenkung der Polarisationsebene nach links, und zwar ergab sich auf Grund von zehn gut unter einander stimmenden Beobachtungen ein Drehungswinkel von $\alpha_D = -3.93^0$ bei 15°. Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen des β-Aethylpiperidins zu $[\alpha]_D = -4.51^0$ bei 15°.

Das Chlorhydrat der Linksbase, durch Verdampfen von wenig *l*-β-Aethylpiperidin mit Salzsäure gewonnen und aus Benzol umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 142° und bildete seideglänzende Nadeln.

*d*-β-Aethylpiperidin-*l*-bitartrat.

Die Mutterlauge, aus der das *l*-β-Aethylpiperidin-*d*-bitartrat auskrystallisirt war, wurde mit überschüssigem Alkali versetzt, sodann die Base mit Wasserdampf übergetrieben und wie oben getrocknet. Dieser Theil der Base, von der 4.9 g zurückgewonnen wurden, musste zum überwiegenden Theil *d*-β-Aethylpiperidin enthalten. In der That zeigte die farblose Base in 1 dcm-Schicht eine Rechtsdrehung von $\alpha_D = +2.20^0$ bei 13°. Es wurden 4.9 g dieser Base mit 1 Molekül reiner Linksweinsäure, die in wenig Wasser gelöst war, versetzt und genau in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt.

Das *d*-β-Aethylpiperidin-*l*-bitartrat krystallisirt in Platten, die sich in federartig zerschlitzte, flache Tafeln umwandeln, und bei 174° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 3 g.

*d*-β-Aethylpiperidin.

3 g des gewonnenen *l*-Tartrates wurden in wenig Wasser gelöst, die Base durch Kalilauge freigemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Die wie oben gewonnene Base drehte in absolut-alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts. Eine quantitative Feststellung des Drehungsvermögens der Base konnte wegen der geringen Menge leider nicht ausgeführt werden. Dagegen wurde das Chlorhydrat gewonnen, das bei 141—142°, also bei der gleichen Temperatur, wie das Chlorhydrat der Linksbase schmolz.

## 365. Hendrik Byvanck: Derivate des β-Aethyllepidins (β-Aethyl-γ-Methylchinolins).

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

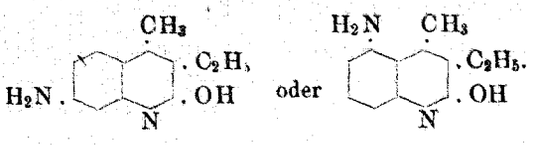
(Eingegangen am 1. August.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. W. Königs ausgeführt; dieselben bezweckten hauptsächlich die Synthese des β-Aethyl-γ-Methylpyridins, welches höchstwahrscheinlich dem Cincholoipon von Skraup zu Grunde liegt. Das β-Aethyl-γ-Methylpyridin wurde von Oechsner de Koninck[1]) durch Destillation von Cinchonin mit Aetzkali, von Königs[2]) aus dem Merochinen durch Abspaltung von Kohlensäure mittels Sublimat und verdünnter Salzsäure in geringer Menge erhalten.

Zur Gewinnung der gewünschten Base wurde derselbe Weg eingeschlagen, welcher Hr. Dr. Besthorn und mich[3]) zur Synthese der Lepidinsäure (γ-Methylpyridindicarbonsäure) geführt hatte. Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher *m*-Phenylendiamin auf Acetessigester einwirkt, reagirt dasselbe auch auf Aethylacetessigester.

Erhitzt man *m*-Phenylendiamin und Aethylacetessigester in äquimolekularen Mengen mehrere Stunden im Einschmelzrohr, so bildet sich unter Ringschluss ein Chinolinderivat, das Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin, welches sich durch schöne blaue Fluorescenz auszeichnet.

Ihm dürfte eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen:




Dieser Körper lässt sich leicht diazotiren, wobei man das Oxy-α-Oxy-β-Aethyllepidin erhält, welches stark saure Eigenschaften zeigt. Durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid lässt sich das Hydroxyl im Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin leicht durch Chlor ersetzen. Auf zweierlei Weise versuchte ich, an Stelle des Chlors Wasserstoff einzuführen. Längeres Stehen mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure blieb ohne Erfolg, jedoch wurde durch 18-stündiges Kochen des Körpers mit constant siedender Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und amorphem Phosphor glatt der chlorfreie Körper erhalten. Das ge-

[1]) Oechsner de Koninck, Ann. d. Chem. [5] 27, 469.
[2]) Königs, diese Berichte 27, 1502.
[3]) Besthorn und Byvanck, diese Berichte 31, 796.

wonnene Product, das Amido-$\beta$-Aethyllepidin zeichnet sich durch sein in feinen gelben Nadeln krystallisirendes, in Wasser schwer lösliches Jodhydrat aus. Eine Diazotirung des Amido-$\beta$-Aethyllepidins giebt nur sehr schlechte Ausbeuten; aus dem gebildeten Phenol erhielt ich durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung Krystalle, welche noch nicht näher untersucht sind. Das Amido-$\beta$-Aethyllepidin liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (14 pCt. Anhydrid) eine Sulfosäure, welche jedoch bei der Oxydation nicht das gewünschte Resultat ergab. Es bildete sich eine Säure, die ein sehr schwer lösliches Baryumsalz giebt, das selbst durch concentrirte Salzsäure sich nicht zersetzen liess.

Aus dem Amido-$\beta$-Aethyllepidin kann man leicht ein Homologes des Chinolins gewinnen, indem man das Hydrazin darstellt und dieses durch Kochen in wässriger Lösung mit Kupfervitriol [1]) in das $\beta$-Aethyllepidin überführt.

Nachdem die obigen Versuche zur Gewinnung einer Pyridindicarbonsäure mir nicht geglückt waren, schlug ich einen andern Weg ein, um zu der Säure zu gelangen. Das Amido-$\alpha$-Chlor-$\beta$-Aethyllepidin lässt sich leicht diazotiren, das entstandene Chlorphenol, in alkalischer Lösung einer Oxydation mit Permanganat unterworfen, ergab, neben etwas Harz, auch eine gut krystallisirte Säure, welche der von Dr. Besthorn und mir dargestellten $\alpha$-Chlorlepidinsäure in Verhalten und Farbreaction entspricht. Dieselbe soll noch genauer untersucht werden, sie ist wahrscheinlich die $\alpha$-Chlor-$\beta$-Aethyl-,-Methylpyridindicarbonsäure, durch deren Entchlorung man wahrscheinlich zur $\alpha'\beta'$-Dicarbonsäure des $\beta$-Aethyl-$\gamma$-Methylpyridins gelangen wird.

Anschliessend an die Darstellung des Amido-$\beta$-Aethyllepidins aus dem Amido-$\alpha$-Chlor-$\beta$-Aethyllepidin wurde auch versucht, aus dem Oxy-$\alpha$-Chlor-$\beta$-Aethyllepidin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Jodkali und Phosphor den chlorfreien Körper zu erhalten, aber vergebens; das Chlorphenol blieb unverändert.

Zuletzt machte ich noch einige Versuche zur möglichst quantitativen Darstellung des Lepidins. Aus Chlorlepidin, welches nach der Methode von Knorr [2]) dargestellt wurde, konnte weder durch Behandeln mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure, noch durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und Phosphor das Chlor entfernt werden; hingegen gelang es, das Chlorlepidin in Jodlepidin überzuführen, aus welchem durch mehrtägiges Stehenlassen mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure Lepidin in ca. 80-procentiger Ausbeute erhalten wurde.

---

[1]) Haller, diese Berichte 18, 92.

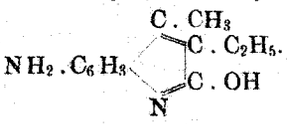
[2]) Knorr, Ann. d. Chem. 236, 97.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. W. Königs für die liebenswürdige Leitung, welche derselbe der Arbeit in ihrem ganzen Verlauf hat angedeihen lassen, meinen besten Dank auszudrücken.

---

## Experimenteller Theil.

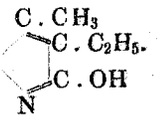
### *Bz*-Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin,




10 g *m*-Phenylendiamin und 16 g Aethylacetessigester werden 5—6 Stunden im eingeschmolzenen Rohr auf 165—170° erhitzt. Die gelb gefärbte, krystallinische Reactionsmasse wird mit Methylalkohol aus dem Rohr herausgespült und durch Waschen mit Methylalkohol von der anhängenden Mutterlauge befreit. Das schon ziemlich reine Rohproduct beträgt 9 g, also ca. 50 pCt. der Theorie. Für die weiteren Versuche wurde das Rohproduct mit wenig Sprit ausgekocht, worin es ziemlich schwer löslich ist; die Verunreinigungen werden vom Alkohol aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln aus, die, im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, bei 277° anfangen sich zu zersetzen und bei 284° schmelzen. Es ist in Benzol und Aether sehr schwer löslich, etwas leichter in Aethyl- und Methyl-Alkohol, deren Lösungen prachtvoll blaue Fluorescenz zeigen. Das Amidophenol besitzt die Eigenschaften einer Base und einer Säure, löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure und wird durch kohlensaures Natrium wieder ausgefällt. Das salzsaure Salz krystallisirt in radial gruppirten, feinen Nadeln; auf Zusatz von Salpetersäure zu in Wasser suspendirtem Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin färbt sich die Flüssigkeit roth und nach einiger Zeit scheidet sich das salpetersaure Salz in derben Prismen aus. Die salzsaure Lösung des Amidophenols giebt mit Chlorcadmium ein in langen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Das Quecksilberchlorid- und Chlorzink-Doppelsalz krystallisiren in braungefärbten Prismen. Mit Eisenchlorid giebt das Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin eine braune Färbung.

Die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_{12}H_{14}N_2O$. Ber. C 71.29, H 6.93, N 13.86.
Gef. » 71.08, » 7.07, » 13.88.

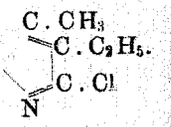
*Bz*-Oxy-*α*-Oxy-*β*-Aethyllepidin, $HO.C_6H_3$ 

(*Bz*-Oxy-*γ*-Methyl-*β*-Aethylcarbostyril.)

4 g Amido-*α*-Oxy-*β*-Aethyllepidin werden in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, hierzu 250 g klein geschlagenen Eises zugesetzt und mit 10 ccm einer Nitrit-Lösung (1 : 5) diazotirt. Die Lösung, welche röthlich gefärbt ist, wird zur Gewinnung des Phenols auf dem Wasserbade erhitzt, bis aller Stickstoff entwichen ist; es scheiden sich wenig dunkelgefärbte Producte aus, von denen filtrirt wurde. Während der Filtration scheidet sich direct aus der heissen schwefelsauren Lösung das Phenol in hellgelben Nädelchen aus. Dieselben werden mit wenig Wasser erhitzt und durch Zusatz von überschüssiger concentrirter Salzsäure in das in langen Nadeln krystallisirende Chlorhydrat übergeführt. Das freie Phenol erhält man hieraus durch gutes Auswaschen mit Wasser, weil dasselbe stark saure Eigenschaften zeigt und seine Salze leicht dissociiren. Das auf diese Weise schon gut gereinigte Phenol wird aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt.

$C_{12}H_{13}NO_2$. Ber. C 70.93, H 6.40.
Gef. » 70.81, » 6.55.

In Aether ist das *Bz*-Oxy-*α*-Oxy-*β*-Aethyllepidin nicht löslich, ebenso wenig in Benzol und Ligroïn; Sprit und Methylalkohol nehmen es sehr leicht auf, schwieriger Chloroform, woraus es in weissen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; es beginnt bei 263° sich zu zersetzen und schmilzt bei 273°.

*Bz*-Amido-*α*-Chlor-*β*-Aethyllepidin, $NH_2.C_6H_3$ 

Um das Hydroxyl im Amido-*α*-Oxy-*β*-Aethyllepidin durch Chlor zu ersetzen, werden 10 g des Amidophenols durch Eindampfen ihrer Lösung in 200 ccm Wasser und 20 ccm concentrirter Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt. 10 g des gut getrockneten salzsauren Salzes werden nun mit 80 ccm Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler im Oelbad auf 135 — 140° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, was gewöhnlich nach $2^1/_2 - 3$ Stunden der Fall war. Es ist nicht rathsam, länger zu erhitzen, da die Reactionsflüssigkeit dunkler und das entstandene Product unreiner wird. Die heisse, rothbraun gefärbte Flüssigkeit wird in wenig heisse, concentrirte Salzsäure eingegossen. Nach lebhafter Salzsäureentwickelung verdünnt man mit Wasser und fällt nach Zusatz von Eisstückchen die Amidochlorbase mit Ammoniak aus. Das im Exsiccator getrocknete hell-

gelbe Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin wird in der Kälte mit Aether ausgeschüttelt — es ist dies die beste Art, die Base von den Verunreinigungen zu befreien —, vom Ungelösten abfiltrirt, und der Aether verdampft. Das zurückbleibende, fast weisse Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin wird aus heissem, hoch siedendem Ligroïn, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt; es scheidet sich in langen, weissen, sehr feinen Nadeln aus, die bei 138° scharf schmelzen.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 85 pCt der Theorie. In Methyl- und Aethyl-Alkohol ist die Base schon in der Kälte mit schön blauer Fluorescenz sehr leicht löslich, ebenso in Benzol; in niedrig siedendem Ligroïn hingegen löst es sich ziemlich schwer. Die Salze mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure sind mit prächtig grüner Fluorescenz leicht löslich: das pikrinsaure Salz scheidet sich in schönen Tafeln aus. Von den Doppelsalzen des Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidins sind zu erwähnen: das Quecksilberchloriddoppelsalz, welches sich aus der anfangs trüben Flüssigkeit in Prismen ausscheidet, und das Zinkchloriddoppelsalz, welches zuerst ölige Tropfen bildet, die bei längerem Stehen zu gelben Flocken erstarren. Fügt man zu der salzsauren Lösung der Amidochlorbase Goldchloridlösung, so wird diese Lösung beim Erwärmen dunkel, und es fällt metallisches Gold aus. Mit Eisenchlorid giebt das Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin keine Färbung; Kaliumdichromat giebt in schwefelsaurer Lösung unter Dunkelfärbung ein schwer lösliches Chromat.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

$C_{12}H_{13}N_2Cl$. Ber. Cl 16.10. Gef. Cl 15.96.

*Bz*-Amido-β-Aethyllepidin, $NH_2 . C_6H_3 \begin{cases} C . CH_3 \\ C . C_2H_5 \\ CH \\ N \end{cases}$.

Nachdem Prof. W. Königs mit Erfolg bei den gechlorten Chinabasen die Entchlorung derselben mittels Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure durch längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt hatte, versuchte ich, das Chlor des Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidins auch auf diese Weise durch Wasserstoff zu ersetzen; aber ohne Erfolg. Viel besser gelingt die Entchlorung letzteren Körpers mittels Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und Phosphor. Zu dem Zwecke werden 3 g Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin mit 3 g Jodkalium, 1.5 g amorphem Phosphor und 30 ccm Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gewicht) 18 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Sandbade erhitzt. Die gelb gefärbte Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, gekocht und vom Phosphor abfiltrirt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das jodwasserstoffsaure Salz in feinen, hellgelben Nadeln aus, die filtrirt, gut abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen

werden. Nach zweimaliger Krystallisation aus Wasser ergab die Analyse, dass nur ein Molekül Jodwasserstoffsäure an die Base gebunden ist.

$C_{12}H_{14}N_2 . HJ$. Ber. J 40.44. Gef. J 40.11.

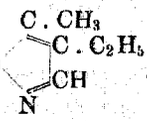
Das jodwasserstoffsaure Salz zersetzt sich bei 260°, es schmilzt bei 276°.

Um die freie Base zu gewinnen, wird die vom Phosphor abfiltrirte wässrige Lösung mit Natronlauge versetzt, die freie Base mit Aether aufgenommen, dieser mit wenig Wasser gewaschen und abgedampft. Zur Reinigung wird das entchlorte Product aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Amido-$\beta$-Aethyllepidin ist in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser etwas schwerer, in Ligroïn schwer löslich. Aus der ätherischen Lösung der Base scheiden sich nach Zusatz von wenig Ligroïn schöne, farblose, prismatische Krystalle ab. Zur Analyse wurde das Amido-$\beta$-Aethyllepidin zweimal aus Wasser umkrystallisirt, die wässrige Lösung zeigt schöne grüne Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt bei 84°.

$C_{12}H_{14}N_2$. Ber. C 77.42, H 7.53.
Gef. » 77.28, » 7.66.

Eisenchlorid wirkt auf die wässrige Lösung der Base nicht ein. Kaliumdichromat erzeugt in verdünnter schwefelsaurer Lösung analog der Einwirkung auf Amidolepidin eine dunkelrothe Färbung. Auf Zusatz von wässriger Pikrinsäure scheidet sich das pikrinsaure Salz in gelben Flocken aus; mit alkoholischer Pikrinsäure erhält man schwer lösliche, feine, gelbe Nädelchen.

Das Amido-$\beta$-Aethyllepidin geht durch Diazotiren und Verkochen der Diazolösung in das betreffende Phenol über.

*Bz*-Oxy-$\beta$-Aethyllepidin, $HO . C_6H_3$  .

Zur Darstellung dieses Körpers werden 2 g Amido-$\beta$-Aethyllepidin in der Kälte in 200 ccm Wasser und 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann nach und nach 5 ccm Nitritlösung (1 : 5) zugegeben; die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich dunkelroth. Die Diazolösung wird auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwickelung beendet ist, wobei die Lösung immer dunkler wird. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht in Lösung geht. Von diesen Flocken wird abfiltrirt und aus der alkalischen Lösung das Phenol mittels Kohlensäure gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung kocht man das Rohproduct mit Benzol, filtrirt von Verunrei-

nigungen ab und dampft das Filtrat sehr weit ein; das Phenol scheidet sich aus der Lösung in farblosen Krystallen aus. Die Ausbeute ist sehr gering. Nach nochmaliger Krystallisation aus Aether schmolz die so gereinigte Substanz bei 189° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_{12}H_{13}NO$. Ber. C 77.00, H 6.95.
Gef. » 76.64, » 7.20.

*Bz*-Amido-$\beta$-Aethyl-$\gamma$-Methylchinolinsulfosäure.

1 g Amido-$\beta$-Aethyl-$\gamma$-Methylchinolin wird mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure (14 pCt. Anhydrid) so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis die hellgelb gefärbten Flocken, die durch Eingiessen einer Probe der braungefärbten Flüssigkeit in Wasser entstehen, sich in Natronlauge vollständig lösen. Die Reaction ist in ca. 6 Stunden beendet. Die ganze Lösung wird auf wenig Eis gegossen, die Sulfosäure abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Zur Analyse wurde die Sulfosäure aus Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt; man erhält so schöne gelbe Nadeln, welche über 300° schmelzen. Eine abgewogene Menge verlor beim Erhitzen im Toluolbad nicht an Gewicht; es zeigte die Analyse, dass die Sulfosäure kein Krystallwasser enthält. Die Schwefelbestimmung nach Carius ergab:

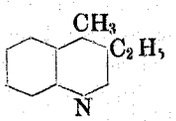
$C_{12}H_{14}N_2SO_3$. Ber. S 12.03.
Gef. » 12.22.

Die Amido-$\beta$-Aethyl-$\gamma$-Methylchinolinsulfosäure zeigt in verdünnter wässriger Lösung hellblaue Fluorescenz. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün, ebenso die Lösung in Eisessig. Mit Chlorbaryum und Calciumacetat giebt die Sulfosäure keine Salze.

Oxydation der Amido-$\beta$-Aethyl-$\gamma$-Methylchinolinsulfosäure.

$^1/_2$ g Amido-$\beta$-Aethyl-$\gamma$-Methylchinolinsulfosäure wird in einer Lösung von $^1/_2$ g Kali in 50 ccm Wasser gelöst, und bei gewöhnlicher Temperatur zu dieser Flüssigkeit allmählich 60 ccm einer dreiprocentigen Permanganatlösung zugegeben. Das Ende der Reaction ist nicht besonders scharf. Nach der Oxydation kocht man die Flüssigkeit nach Zugabe von wenig absolutem Alkohol zur Entfernung des überschüssigen Permanganats, bis sich der Braunstein gut abgesetzt hat, filtrirt von demselben ab, kocht ihn mehrmals unter jedesmaligem Zusatz von wenig Pottasche gut aus, vereinigt die Filtrate und dampft sie ziemlich weit ein. Nachdem man die Lösung schwach essigsauer gemacht hat, fällt auf Zusatz von essigsaurem Calcium ein weisser Niederschlag aus, welcher, ausser oxalsaurem Calcium, auch das Calciumsalz des Oxydationsproductes enthält. Durch essigsaures Blei entsteht keine Fällung der Säure, hingegen ist das Baryumsalz, welches man

erhält, durch Zugabe von essigsaurem Baryum zur schwach essigsauren Lösung der Säure, ein dicker, weisser Niederschlag, welcher selbst in concentrirter Salzsäure sich nicht löst. Die enstandene Säure ist demnach eine sehr starke Säure, woraus man annehmen kann, dass bei der Oxydation nicht eine Dicarbonsäure, sondern vielleicht eine Tetracarbonsäure entstanden ist, indem sowohl die Methyl- wie die Aethyl-Gruppe im Pyridinkern zu Carboxylen oxydirt worden sind. Die event. Bildung einer Amido-$\beta$-Aethyl-$\gamma$-Methyl-$\alpha$-Sulfochinolinsäure ist höchst unwahrscheinlich, da nur bei hohen Temperaturen die Sulfogruppe in den Pyridinkern geht. Mit Kupferacetat erhält man ein graugrün gefärbtes Kupfersalz. Durch Zersetzen dieses Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, aus welcher nach starkem Einengen sich ein Körper in weissen Nadeln ausscheidet, dessen wässrige Lösung mit Eisenvitriol eine intensiv gelbe Färbung gab.

$\beta$-Aethyllepidin, 


Diesen Körper gewinnt man am besten auf folgende Weise:

Man stellt zunächst nach dem von V. Meyer und Lecco [1]) angegebenen Verfahren das Hydrazin dar, indem man 2 g Amido-$\beta$-Aethyllepidin in 20 g concentrirter Salzsäure löst, die Lösung gut abkühlt und allmählich eine Lösung von 0.8 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zugiebt; die Diazolösung, welche durch Ausscheidung von etwas Chlornatrium trüb ist, färbt sich hellroth. Zu dieser stark sauren Lösung fügt man eine Lösung von 4.5 g Zinnchlorür in 4.5 g concentrirter Salzsäure; es bildet sich ein gelblicher Brei des salzsauren Hydrazins, welcher durch ein Colirtuch filtrirt wird. Das freie Hydrazin wird aus dem salzsauren Salz durch Zusatz von Alkali erhalten; es wird in Aether aufgenommen, derselbe mehrmals gewaschen und abgedampft. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich das Hydrazin als braunes Oel ab. Zur Ueberführung des Hydrazins in das Homologe des Chinolins wird dasselbe mit wenig Wasser versetzt, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und nach und nach eine 10-procentige Kupfervitriollösung [2]) zugegeben, bis die Flüssigkeit eine blaugrüne Färbung angenommen hat. Die schmutzig gefärbte Lösung wird mit Natronlauge versetzt und das $\beta$-Aethyllepidin mit Wasserdampf destillirt. Die alkalisch gemachte Destillationsflüssigkeit wird mit Aether aufgenommen — derselbe zeigt schwach blaue Fluorescenz, welche durch Zusatz von Säuren wieder ver-

[1]) Victor Meyer und Lecco, diese Berichte 16, 2976.
[2]) Haller, diese Berichte 18, 92.

schwindet —, dieser gut gewaschen und das β-Aethyllepidin durch verdünnte Salzsäure aus der ätherischen Lösung ausgezogen.

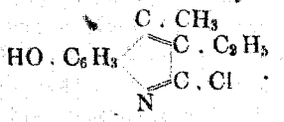
Der auf diese Weise erhaltene Körper giebt ein in gelben, glänzenden Blättchen schön krystallisirendes Platinsalz. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser. Es sintert bei 196° zusammen und schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

$(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 25.83. Gef. Pt 25.81.

Das Pikrat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in gelben Nadeln vom Schmp. 202° ab.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz erhält man aus der salzsauren Lösung des β-Aethyllepidins in dicken, gelb gefärbten Prismen, das Chlorzinkdoppelsalz in gelblichen Flocken.

*Bz*-Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidin,



10 g Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin werden in 250 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung durch Zusatz von 400 g klein gestossenen Eises verdünnt, und nach und nach 19 ccm Nitritlösung (1 : 5) zugegeben, wobei die anfangs gelbe Lösung sich roth färbt. Die Diazolösung, welche vollständig klar geblieben ist, wird auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwickelung beendet ist; von wenig abgeschiedenen Flocken wird abfiltrirt, und die Lösung erkalten gelassen. Zu der Lösung des Phenols giebt man so viel Natronlauge, bis sich das frei gemachte Phenol gelöst hat, kühlt die durch Zugabe der Natronlauge warm gewordene Flüssigkeit gut ab und setzt das Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidin durch Einleiten von Kohlensäure in Freiheit; es fällt als gelbes Pulver aus. Zur Reinigung führt man das Chlorphenol in das salzsaure Salz über, welches aus der concentrirten salzsauren Lösung in langen, gelbrothen Nadeln krystallisirt, filtrirt die Krystalle ab und wäscht sie gut mit Wasser aus. Das Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidin hat stark saure Eigenschaften; das salzsaure Salz dissociirt auf Zusatz von Wasser, die anfangs glänzenden Nadeln erscheinen vollständig matt. Der so schon ziemlich gereinigte Körper wurde zur Analyse aus Methylalkohol umkrystallisirt.

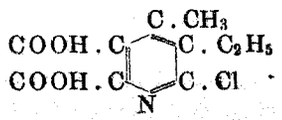
$C_{12}H_{12}NOCl$. Ber. C 65.01, H 5.41.

Gef. » 64.92, » 5.55.

Die Ausbeute ist ziemlich gut; aus 10 g des Amidokörpers erhält man ca. 6.5 g reines Phenol.

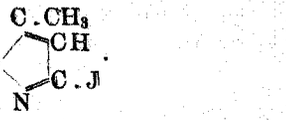
Das Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidin ist in Aether sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und Methylalkohol. Im Capillarrohr erhitzt, zeigt es den Schmelzpunkt scharf bei 227°.

Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und amorphem Phosphor konnte nicht das chlorfreie Phenol erhalten werden; es wurde bei diesem Versuche garnicht verändert. Nach der Reaction schied sich nur das jodwasserstoffsaure Salz des Chlorphenols in hellgelben Nadeln aus, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

α-Chlor-β-Aethyllepidinsäure, 

(α-Chlor-β-Aethyl-γ-Methylpyridindicarbonsäure.)

1 g Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidin wird in einer Lösung von 1 g Kali in 100 ccm Wasser gelöst und unter Kühlen nach und nach 280 ccm einer 1-procentigen Permanganatlösung zugegeben. Nachdem das Filtrat vom Braunstein schwach salpetersauer gemacht worden, die Oxalsäure mittels essigsauren Calciums entfernt worden ist, fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei ein dicker weisser Niederschlag aus, welcher sehr gut mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Beim Eindampfen der vom Schwefelblei filtrirten Lösung tritt jedesmal eine Trübung auf, beim Erkalten scheidet sich ein Harz aus, welches von Aether zum Theil, von Alkohol ganz gelöst wird. Die harzigen Bestandtheile reagiren in wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin unter Bildung eines gelb gefärbten, krystallinischen Körpers; in verdünnter kalter Sodalösung ist das Harz grösstentheils unlöslich. Es ist also anzunehmen, dass die Oxydation nicht glatt verlaufen und vielleicht die Aethylgruppe zum Theil mit angegriffen worden ist. Zur Gewinnung der chlorhaltigen Säure wird vom Harz abfiltrirt und die Lösung stark eingedampft; die Säure, welcher immer noch etwas Harz anhaftet, wird durch Behandeln mit wenig Aether von demselben befreit und nochmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Sie scheidet sich in weissen, schönen Krystallen aus. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung, mit Eisenchlorid eine gelbliche Trübung. In Wasser ist die Säure leicht, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich.

α-Jodlepidin, 

Nachdem Knorr[1]) bereits das α-Chlorlepidin durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf 170° glatt in Lepidin übergeführt hat, versuchte ich, dasselbe aus

[1]) Knorr, Ann. d. Chem. 236, 99.

Chlorlepidin durch Stehenlassen mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure sowie durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und Phosphor unter geringem Quecksilberüberdruck zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Ich stellte daher zunächst das Jodlepidin dar, welches sich mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure zu Lepidin reduciren lässt.

Zur Darstellung des Jodlepidins verfährt man folgendermaassen: 1 g Chlorlepidin, welches nach den Versuchen von Knorr[1]) aus γ-Methyl-Carbostyril, Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid dargestellt wurde, wird mit 1 g Jodkalium, ½ g amorphem Phosphor und 10 ccm constant siedender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit ist nach einiger Zeit durchsetzt von schönen gelben Nadeln des jodwasserstoffsauren Jodlepidins. Nach Beendigung der Reaction fügt man so viel Wasser zu, dass die ausgeschiedenen Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes eben in Lösung gehen, und filtrirt vom Phosphor ab. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Jodlepidinjodhydrat, welches in Wasser schwer löslich ist, aus: die Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt. Das Jodlepidin wird aus der alkalischen Lösung mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, darnach vollkommen abgedampft.

Es zeigt in der Art der Bildungsweise sowie in seinen Eigenschaften genau dasselbe Verhalten wie das von Friedländer und Weinberg[2]) dargestellte α-Jodchinolin. Das Jodlepidin erhält man durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in farblosen, langen Nadeln, die bei 90° schmelzen.

$C_{10}H_8NJ$. Ber. J 47.21. Gef. J 47.14.

Es löst sich mit grosser Leichtigkeit in Aether, ebenso in Alkohol, Methylalkohol und Ligroïn. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln.

### Reduction des Jodlepidins zu Lepidin.

Die Reduction geschieht einfach in der Weise, dass man Jodlepidin in verdünnter Schwefelsäure löst und einige Tage mit Eisenfeile stehen lässt. 0.5 g Jodlepidin zeigte nach einer Woche keine Jodreaction mehr. Die Reactionsflüssigkeit wird vom überschüssigen Eisen filtrirt und mit Natronlauge versetzt. Im Niederschlage befindet sich ausser dem Eisen auch das Lepidin, welches mit Wasserdampf destillirt wird. Die destillirte Flüssigkeit macht man stark alkalisch, nimmt mit Aether auf und trocknet denselben mit festem

[1]) Knorr, Ann. d. Chem. 236, 97.

[2]) Friedländer und Weinberg, diese Berichte 18, 1351.

Aetznatron. Zur Charakterisirung des Lepidins wurde dasselbe in das schwefelsaure Salz übergeführt, indem man zur ätherischen Lösung des Lepidins ein Gemisch von einem Theil reiner Schwefelsäure und 10 Theilen Alkohol zugab. Das so erhaltene schwefelsaure Salz zeigt den Schmp. 224°, während Beilstein denselben zwischen 228 und 229° angiebt. Ausser diesem schwefelsauren Salz wurde mit alkoholischer Pikrinsäure das Pikrat dargestellt; es fielen gelbe Nädelchen aus, die den Schmp. 208° zeigten.

## 366. Otto Dimroth: Directe Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. August.)

Im letzten Hefte dieser »Berichte« berichtet K. A. Hofmann über die Einwirkung von Quecksilberoxyd und Natronlauge auf Alkohol. Es wird dabei an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff direct durch . Hg(OH)-Gruppen substituirt. Dies veranlasst mich mitzutheilen, dass Versuche in der aromatischen Reihe, mit welchen ich zur Zeit beschäftigt bin, mir gezeigt haben, dass directer Ersatz von Wasserstoffen des Benzolkerns durch die einwerthigen Reste von Quecksilberoxydsalzen . HgX eine allgemeine und leicht durchführbare Reaction zu sein scheint.

Man braucht nur Benzol mit trocknem Quecksilberacetat mehrere Stunden auf 110° zu erhitzen, dann ist sämmtliches Quecksilberacetat verschwunden, und man erhält neben freier Essigsäure das von Dreher und Otto[1]) zuerst beschriebene Phenylquecksilberacetat: $C_6H_6 + Hg(O\,CO\,CH_3)_2 = C_6H_5 . Hg . O\,CO\,CH_3 + CH_3 . CO_2H$.

Ganz analog verhält sich Toluol.

Besonders leicht erfolgt die Reaction mit Phenol. Werden concentrirte wässrige Lösungen von Phenol und Quecksilberacetat gemischt, so scheiden sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch auf dem Wasserbad reichliche Mengen weisser, zu kugeligen Aggregaten vereinigter Krystallnädelchen ab, welche aus Oxyphenyldiquecksilberdiacetat, $HO . C_6H_3(Hg . OCOCH_3)_2$, bestehen. Zur Analyse wurde der Körper aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Schmp. 216—217°.

$C_{10}H_{10}Hg_2O_5$. Ber. C 19.67, H 1.64, Hg 65.57.
Gef. » 19.36, » 1.65, » 65.42.

[1]) Ann. d. Chem. 154, 117.

In der Mutterlauge sind zwei weitere Verbindungen enthalten, die am besten in folgender Weise als Chloride isolirt werden. Man versetzt heiss mit Kochsalzlösung und filtrirt von dem entstehenden pulvrigen Niederschlag sofort ab. Derselbe besteht im Wesentlichen aus *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid, $HO.C_6H_4.HgCl$, während die entsprechende Orthoverbindung aus der Mutterlauge in schönen lanzettförmigen Krystallen erhalten wird. Erstere kann durch Krystallisation aus Alkohol, in welchem sie auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, gereinigt werden. Man erhält sie dann in feinen, baumartig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 219—220°. *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid wird am besten aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schmp. 152.5°.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5HgClO$. | Ber. | C | 21.92, | H | 1.52, | Hg 60.88. |
| *o*-Verbindung. | Gef. | » | 21.79, | » | 1.65, | » 61.02. |
| *p*-Verbindung. | » | » | 21.55, | » | 1.56, | » 60.77. |

Die Constitution der beiden letztgenannten Verbindungen ergiebt sich aus Folgendem. Sie lösen sich ohne Zersetzung in Natronlauge auf. Beim Versetzen der concentrirten alkalischen Lösungen mit Alkohol werden schön krystallisirende Natriumsalze erhalten. Werden dieselben mit Jodmethyl und Alkohol gekocht, so entstehen Ortho- bezw. Para-Anisylquecksilberjodid, die schon von Michaelis[1]), erstere von Michaelis und Rabinerson[2]) beschrieben wurden. Sie erhielten die Verbindungen nach der allgemeinen Methode zur Darstellung organischer Quecksilberverbindungen aus den Bromanisolen mit Natriumamalgam und Umsetzung der so entstehenden Quecksilberdianisyle mit Quecksilberjodid.

*o*- und *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid werden wie all' diese Körper beim Kochen mit Salzsäure gespalten in Quecksilberchlorid und Phenol; sie entfärben ätherische Jodlösung fast momentan, und es wird Quecksilberjodid und Ortho- bezw. Para-Jodphenol erhalten.

Die als Oxyphenyldiquecksilberdiacetat bezeichnete Verbindung verhält sich gegen Natronlauge wie die einfach substituirten Körper; weitere Untersuchung ist im Gange.

Dieselben quecksilbersubstituirten Phenole können auch durch Einwirkung von Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid auf wässrige Lösung von Phenolnatrium erhalten werden. In ersterem Falle entsteht noch eine weisse, alkaliunlösliche, noch nicht untersuchte Verbindung. Die letzte Reaction ist bereits von Desesquelle[3]) untersucht worden. Es entsteht dabei zuerst ein gelber Niederschlag, vermuthlich ein Phenolsalz des Quecksilbers darstellend, das

[1]) Diese Berichte 27, 257. [2]) Diese Berichte 23, 2345.
[3]) Bull. soc. chim. 11, 263.

beim Stehen weiss wird[1]). Desesquelle isolirte nur eine Verbindung vom Schmp. 210°, vermuthlich nicht ganz reines *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid. Er übersah jedoch die Alkalilöslichkeit und hielt sie für ein Phenolsalz von der Constitution $C_6H_5O.Hg.Cl$.

Eine ganze Reihe von Verbindungen, die als Quecksilbersalze substituirter Phenole — so des Thymols, der Salicylsäure — beschrieben sind und zum Theil pharmaceutisch verwendet werden, gehört vermuthlich ebenfalls in die Gruppe der metallorganischen Verbindungen.

Ich beabsichtige, die Untersuchung fortzusetzen und auf andere Kohlenstoffverbindungen, sowie andere Metalle auszudehnen, um festzustellen, in wie weit allgemein Wasserstoffe, die an Kohlenstoff gebunden sind, direct durch Metalle ersetzt werden können[2]).

Das Ergebniss der Versuche legt die Vermuthung nahe, dass möglicher Weise in manchen Schwermetallsalzen des Acetessigesters das Metall an Kohlenstoff gebunden sein könnte, wie dies die ältere Anschauungsweise über diese Verbindungen allgemein angenommen hat.

---

## 367. Ludwig Hantower und Ernst Täuber: Zur Kenntniss der Chromotropsäure.

[Mittheilung aus dem technolog. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August.)

Als Chromotropsäure bezeichnet man die 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure, die zuerst nach dem D. R.-P. 67563 der Farbwerke Höchst durch Verschmelzen der 1-Oxynaphtalin-3,6,8-trisulfosäure hergestellt worden ist.

Diese Säure besitzt die Fähigkeit, sich mit 1 Molekül und auch mit 2 Molekülen von Diazoverbindungen zu werthvollen Farbstoffen zu vereinigen, die sich sowohl als substantive Farbstoffe, wie auch als Beizenfarbstoffe verwenden lassen. Die Farbentöne, welche auf der mit Metalloxyden gebeizten Faser erzeugt werden, sind wesentlich

---

[1]) Eine ganz ähnliche Erscheinung habe ich beobachtet, wenn alkoholische Lösungen von Natriumäthylat und Quecksilberchlorid zusammengebracht werden.

[2]) Diesbezügliche Einzelbeobachtungen liegen schon vor. Nach Pesci (Zeitschr. anorg. Chem. 15, 213) lässt sich im Anilin und seinen Substitutionsproducten Wasserstoff des Benzolkerns durch Quecksilber ersetzen, nach Volhard (Ann. d. Chem. 267, 172) reagirt Thiophen schon beim Schütteln mit Sublimatlösung unter Bildung von Mono- und Di-Quecksilberchloridthiophen: $C_4H_3SHgCl$ und $C_4H_2SHg_2Cl_2$.

verschieden von den auf der ungebeizten Faser hervorgebrachten. Die Erzeugung des Metalllacks kann übrigens auch nachträglich auf der substantiv gefärbten Faser geschehen.

Die Chromotropsäure enthält in jedem Benzolkern eine Hydroxylgruppe in $\alpha$-Stellung, in $m$-Stellung zu jeder der Hydroxylgruppen eine Sulfogruppe, während $o$- und $p$-Stellung zu den Hydroxylgruppen in beiden Kernen noch für den Eintritt von Diazoresten disponibel sind. Da im Allgemeinen Diazoverbindungen zuerst in eine freie Parastelle zur Hydroxylgruppe eingreifen, so musste man annehmen, dass die Azofarbstoffe, welche sich von der Chromotropsäure als passiver Componente ableiten, $p$-Oxyazofarbstoffe seien. Nichtsdestoweniger betrachten die Techniker diese Farbstoffe schon lange als $o$-Oxyazofarbstoffe.

Bereits vor 2 Jahren wurden im hiesigen Institut Versuche angestellt, diese Frage sicher zu entscheiden. Da sich hierbei einige experimentelle Schwierigkeiten herausstellten, so wurde die gleiche Frage zunächst bei der analog, aber einfacher constituirten 1-Oxynaphtalin-3-monosulfosäure geprüft. Noch bevor die betreffenden Versuche zum Abschluss gelangt waren, erschien eine Arbeit von Gattermann und Schulze[1]), die sich mit demselben Gegenstande beschäftigte, und die Frage dahin entschied, dass die Azoderivate der 1-Oxynaphtalin-3-monosulfosäure $o$-Oxyazoverbindungen seien.

Da wir aber fanden, dass der schwer lösliche $o$-Oxyazofarbstoff beim Kuppeln von Diazobenzol mit 1-Oxynaphtalin-3-monosulfosäure immer nur in schlechter Ausbeute erhalten wird, so neigen wir zu der Ansicht hin, dass der $p$-Oxyazofarbstoff gleichzeitig entstehe und, weil leicht löslich, in der Mutterlauge verbleibe. Im Gegensatz hierzu bildet die Chromotropsäure in essigsaurer Lösung mit Diazoverbindungen völlig einheitliche Monoazofarbstoffe in theoretischer Ausbeute. Gerade deshalb schien es uns von besonderem Interesse, die Frage, ob diese Farbstoffe $o$- oder $p$-Oxyazoverbindungen seien, zur sicheren Entscheidung zu bringen.

Wir haben daher die betreffenden Versuche wieder aufgenommen und den Beweis erbracht, dass hier in der That $o$-Oxyazoverbindungen vorliegen.

Wir verfuhren in der Weise, dass wir die Phenylazochromotropsäure mittels Zinnchlorür und Salzsäure spalteten, die dabei entstandene Amidochromotropsäure durch Salpetersäure zu einer Oxynaphtochinondisulfosäure oxydirten und diese durch ihr Verhalten zu $o$-Diaminen als $\beta$-Naphtochinonderivat charakterisirten. Die Oxy-$\beta$-naphtochinondisulfosäure soll noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

---

[1]) Diese Berichte 30, 50 ff.

Die Spaltung der Phenylazochromotropsäure wurde in üblicher Weise durch Zinnchlorür und Salzsäure bewirkt und dabei die Amidochromotropsäure als grauweisse, schwer lösliche, amorphe Masse erhalten.

Die Darstellung dieser Verbindung findet sich schon im D. R.-P. 77552 der Farbwerke Höchst beschrieben.

Die rohe, lufttrockne Amidochromotropsäure wurde dann in der Weise oxydirt, dass je 10 g der fein zerriebenen Substanz in 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 unter Rühren und äusserer Eiskühlung, sodass die Temperatur des Gemisches 5° nicht überstieg, eingetragen wurden. Es trat klare Lösung ein, ohne Gasentwickelung. Die gekühlte Lösung wurde dann nach einiger Zeit mit 60 ccm gesättigter Kochsalzlösung versetzt, wodurch das Oxydationsproduct als goldgelbe, krytallinische Masse abgeschieden wurde. Es wurde filtrirt, mit Kochsalzlösung gewaschen und auf porösen Porzellanplatten getrocknet. Um es vollkommen rein zu gewinnen, wurde es aus 50-procentiger Essigsäure mehrere Male umkrystallisirt. Dabei zeigte es sich, dass man es vermeiden muss, die Lösungen der Substanz längere Zeit zu kochen, da in diesem Falle Zersetzung eintritt. Man nimmt das Umkrystallisiren daher am besten immer nur in kleinen Portionen vor.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{10}H_4Na_2S_2O_9$. Ber. C 31.75, H 1.05.
Gef. » 31.48, » 1.48.

Die Verbindung krystallisirt in goldgelben Prismen, die in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und in Eisessig nicht löslich sind.

Die gelbe, wässrige Lösung wird durch Spuren von Soda, Kalk und ätzenden Alkalien intensiv blauroth, durch grössere Mengen von ätzenden Alkalien wieder gelb gefärbt.

Durch ihr Verhalten gegen o-Toluylendiamin wurde sie als β-Naphtochinonabkömmling erkannt. Sie wurde in wässriger Lösung mit der äquimolekularen Menge *o*-Toluylendiaminbase eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und die erkaltete Lösung dann nach einiger Zeit mit Alkohol versetzt, wodurch das Reactionsproduct als hellbraune, krystallinische Masse abgeschieden wurde. Es wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt und erwies sich durch seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften als das erwartete Natriumsalz einer Toluoxynaphtazindisulfosäure.

$C_{17}H_{10}Na_2N_2S_2O_7$. Ber. C 43.96, H 2.15, N 6.03.
Gef. » 43.65, » 2.48, » 6.30.

Die Verbindung löst sich in Wasser mit gelber Farbe, die durch Zusatz von Salzsäure allmählich kirschroth wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blauvioletter Farbe, die auf Zusatz von Wasser durch kirschroth allmählich in gelb übergeht. Es ist hierdurch der Beweis erbracht, dass das beschriebene Oxydationsproduct der Amidochromotropsäure das Dinatriumsalz der 8-Oxy-1.2-naphtochinon-3.6-disulfosäure, und dass die Phenylazochromotropsäure ein Orthooxyazofarbstoff ist.

---

## 368. Henry A. Torrey: Zur Kenntniss des Allocaffeïns.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Das Allocaffeïn wurde von E. Fischer zuerst aus dem Hydroxycaffeïn[1]) und später aus der Tetramethylharnsäure[2]) durch Behandlung mit Chlor in wässriger Lösung dargestellt. Er fand, dass es weder durch Halogen, noch durch Salpetersäure in Alloxan verwandelt wird, dagegen beim Erwärmen mit Baryt ein unlösliches Baryumsalz liefert, welches Silberlösung stark reducirt und welches ihm deshalb mesoxalsaures Baryum zu sein schien. Diese Beobachtungen zeigten, dass bei der Bildung des Allocaffeïns eine bisher ohne Analogie dastehende Aufspaltung des Purinkernes stattfindet. Um den Verlauf derselben festzustellen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer den Abbau des Allocaffeïns näher untersucht.

Schon beim Kochen mit Wasser verliert dasselbe Kohlensäure und verwandelt sich in eine Verbindung $C_7H_{11}N_3O_4$, welche Allocaffursäure genannt werden mag. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Allocaffeïn}}{C_8H_9N_3O_3} + H_2O = \underset{\text{Allocaffursäure.}}{C_7H_{11}N_3O_4} + CO_2$$

Sie ist eine Verbindung der Mesoxalsäure mit Methylamin und Dimethylharnstoff, denn sie wird durch Kochen mit überschüssigem Baryt in diese drei Körper zerlegt. Etwas anders verläuft die Spaltung durch Baryt bei 40°; es entsteht dabei das unlösliche Baryumsalz einer Säure, welche zwar im freien Zustand nicht analysirt werden konnte, welche aber nach der Zusammensetzung ihrer Phenylhydrazin-

[1]) Ann. d. Chem. 215, 275. [2]) Diese Berichte 30, 3011.

verbindung als das bisher unbekannte Monomethylamid der Mesoxalsäure zu betrachten ist und vielleicht eine der folgenden Formeln hat:

$$\begin{array}{lcl} \text{COOH} & & \text{COOH} \\ \text{CO} & \text{oder} & \text{C}:\text{N}.\text{CH}_3. \\ \text{CO}.\text{NH}.\text{CH}_3 & & \text{COOH} \end{array}$$

Die Phenylhydrazinverbindung würde dann folgendermaassen zu formuliren sein:

$$\begin{array}{lcl} \text{COOH} & & \text{COOH} \\ \text{C}:\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5 & \text{oder} & \text{C}:\text{N}.\text{CH}_3 \\ \text{CO}.\text{NH}.\text{CH}_3 & & \text{CO}.\text{N}_2\text{H}_2.\text{C}_6\text{H}_5. \end{array}$$

Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali wird letztere in Kohlensäure und eine Verbindung $C_9H_{11}N_3O$ gespalten, deren Constitution noch nicht festgestellt ist.

### Allocaffursäure.

Das für die nachfolgenden Versuche verwendete Allocaffeïn war nach der Angabe von E. Fischer aus Tetramethylharnsäure [1]) dargestellt.

Kocht man dasselbe mit der 100-fachen Menge Wasser, so geht es bald in Lösung, indem Kohlensäure entweicht, und beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade bleibt die Allocaffursäure zunächst als Syrup zurück, welcher aber beim Erkalten bald zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Essigester gereinigt. Sie bildet zweierlei Krystalle; beim Abkühlen der Essigesterlösung fällt sie zunächst in feinen, farblosen Nadeln aus, welche bei 158° schmelzen; lässt man diese aber mit der Mutterlauge stehen, so verwandeln sie sich im Laufe von einigen Tagen in compacte, flächenreiche, hübsch ausgebildete Formen vom Schmp. 164—165°, welche beim erneuten Umkrystallisiren aus Essigester wieder in die Nädelchen übergehen. Beide Formen haben dieselbe Zusammensetzung. Für die Analyse wurde das Product bei 105° getrocknet.

0.1772 g Sbst.: 0.2719 g $CO_2$, 0.0913 g $H_2O$.
0.1891 g Sbst.: 0.2916 g $CO_2$, 0.0930 g $H_2O$.
0.1356 g Sbst.: 24.9 ccm N (18°, 763 mm).

$C_7H_{11}N_3O_4$. Ber. C 41.79, H 5.47, N 20.89.
Gef. » 41.84, 42.05, » 5.74, 5.46, » 21.28.

Die Allocaffursäure ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich, hat einen schwach süssen Geschmack und reagirt auf Lakmuspapier schwach sauer. Sie giebt weder die Murexidreaction, noch

[1]) Diese Berichte 30, 3011.

reducirt sie die ammoniakalische Silberlösung. Die Darstellung von Salzen ist bisher an der Unbeständigkeit der Säure gegen Basen gescheitert.

### Spaltung der Allocaffursäure durch Baryt.

Wie oben erwähnt, liefert dieselbe je nach der Temperatur entweder Mesoxalsäure oder deren Monomethylamid oder endlich ein Gemisch dieser beiden. Will man reine Mesoxalsäure erhalten, so ist es nöthig zu kochen.

1 Th. Allocaffursäure wird in 10 Th. Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 4 Th. reinem, krystallisirtem Barythydrat in 25 Th. Wasser gefügt. In der Kälte bleibt das Gemisch klar, beim Erwärmen trübt es sich gegen 40°, bei höherer Temperatur tritt der Geruch nach Methylamin auf, und wenn man schliesslich 3—4 Minuten im Sieden erhält, ist die Spaltung beendet. Das mesoxalsaure Baryum wurde filtrirt, dann in sehr verdünnter kalter Salzsäure gelöst, und nach der Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure in dem Filtrat die Mesoxalsäure durch eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin gefällt. Das Hydrazon zeigte nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt[1]) und die Zusammensetzung des Mesoxalsäurephenylhydrazons.

0.1182 g Sbst.: 0.2239 g $CO_2$, 0.0443 g $H_2O$.
0.0918 g Sbst.: 10.75 ccm N (19.5°, 758 mm).

$C_9H_8N_2O_4$. Ber. C 51.92, H 3.85, N 13.46.
Gef. » 51.66, » 4.16, » 13.39.

Der gleichzeitig gebildete Dimethylharnstoff befindet sich in der ersten Mutterlauge. Für seine Isolirung wurde der Baryt mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgelaugt, und aus der concentrirten alkoholischen Lösung der Harnstoff durch Aether abgeschieden. Die feinen Nadeln schmolzen bei 99—102° und zeigten die Zusammensetzung des Dimethylharnstoffs.

0.1037 g Sbst.: 28.8 ccm N (23°, 762.5 mm).

$CO(NH.CH_3)_2$. Ber. N 31.81. Gef. N 31.41.

Um das Methylamid der Mesoxalsäure aus der Allocaffursäure darzustellen, wird die oben erwähnte, mit Baryt versetzte Lösung nur 10 Minuten auf 40° erwärmt. Dabei entsteht ebenfalls in reichlicher Menge ein unlösliches Baryumsalz, während der Geruch nach Methylamin sehr schwach auftritt. Das Baryumsalz wird filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zerlegt man dasselbe mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure in gelinder Wärme durch längeres Schütteln, fällt nachher den Ueberschuss von Schwefelsäure quanti-

[1]) Ann. d. Chem. 227, 355.

tativ mit Baryt aus, so hinterlässt das Filtrat beim Verdampfen im Vacuum einen Syrup, welcher bisher nicht krystallisirt erhalten wurde. Die Verbindung wurde deshalb in ihr Phenylhydrazon verwandelt. Man erhält dasselbe am bequemsten durch Auflösen des Baryumsalzes in kalter, sehr verdünnter Salzsäure, Fällen des Baryts mit Schwefelsäure und Zusatz einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin. Es fällt sehr bald in feinen, schwach gelben Nädelchen aus, welche dem Mesoxalsäurephenylhydrazon sehr ähnlich sind. Für die Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1084 g Sbst.: 0.2152 g $CO_2$, 0.0494 g $H_2O$.

0.1262 g Sbst.: 20.5 ccm N (21°, 755.5 mm).

$C_{10}H_{11}N_3O_3$. Ber. C 54.29, H 4.97, N 19.00.

Gef. » 54.14, » 5.06, » 18.37.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung gegen 158°, also ungefähr bei derselben Temperatur wie das Mesoxalsäurederivat. Sie ist in Wasser fast unlöslich. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von etwas Ferrichlorid eine starke rothviolette Färbung an. Von dem Mesoxalsäurephenylhydrazon unterscheidet sie sich ferner durch das Verhalten gegen Alkalien. Uebergiesst man nämlich die Substanz mit der 30-fachen Menge 30-procentiger Natronlauge, so bildet sich zuerst ein krystallinisches Natriumsalz, welches beim Erwärmen in Lösung geht. Erhitzt man dann ungefähr 10 Minuten auf 100°, so fällt ein neues, krystallinisches Product aus, welches keine sauren Eigenschaften mehr hat, während nur ein schwacher Geruch nach Methylamin auftritt. Der neue Körper wurde nach dem Erkalten filtrirt, mit Wasser gewaschen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 105° getrocknet.

0.1207 g Sbst.: 0.2741 g $CO_2$, 0.0690 g $H_2O$.

0.1155 g Sbst.: 24.4 ccm N (25°, 758 mm).

$C_9H_{11}N_3O$. Ber. C 61.02, H 6.21, N 23.73.

Gef. » 61.93, » 6.35, » 23.49.

Die Verbindung schmilzt bei 205 – 209°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Wasser. Für die genauere Untersuchung reichte das Material nicht aus. Trotz der Differenz im Kohlenstoffgehalt halte ich die obige Formel für sehr wahrscheinlich. Die Verbindung würde also aus dem Hydrazon entstehen nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}N_3O_3 = C_9H_{11}N_3O + CO_2.$$

## 369. C. Reichard: Ueber die Einwirkung des metaarsenigsauren Natriums auf Metallsalze.

(Eingegangen am 9. August.)

Trotz vielfacher Untersuchungen der arsenigen Säure und ihrer Salze herrscht noch bis heute keine bestimmte und sichere Ansicht über die Constitution derselben. Es ist bis jetzt die Frage noch unentschieden, unter welchen Bedingungen und Voraussetzungen (physikalisch und chemisch) die Bildung der ortho-, pyro- oder meta-arsenigsauren Salze stattfindet, ob ein den betreffenden Salzgruppen entsprechendes wirkliches Hydrat, also für die orthoarsenige Säure beispielsweise: $As(OH)_3$, für die metaarsenige Säure:

$$As(OH)_3 - H_2O \text{ oder } AsO(OH)$$

und für die pyroarsenige Säure:

$$2 \text{ Moleküle } As(OH)_3 - H_2O = (OH)_2As{-}O{-}As(OH)_2,$$

ob ein derartiges Hydrat in der That existirt bezw. existenzfähig ist. Alle Versuche in dieser Richtung, aus den entsprechenden Salzen das correspondirende Hydrat abzuleiten, haben nur ein bisher negatives Resultat ergeben, indem sich immer Arsenigsäureanhydrid neben Wasser abspaltete. — Mit Sicherheit sind die den erwähnten Hydraten entsprechenden Metallarsenite erhalten worden und zwar auf verschiedenen Wegen. Es hat sich daneben indessen ergeben, dass ausserdem noch Arsenite existiren, welche einem anderen hypothetischen Hydrat der arsenigen Säure entsprechen, z. B. das von Pasteur (Journ. Pharm. [3] 13, 395) entdeckte Kaliumsalz: $K_2As_4O_7$ ($K_2O \cdot 2As_2O_3$). Es ist dieses Salz zugleich das einzige Arsenit aus der Gruppe der Alkaliarsenite, welches deutlich ausgeprägte Krystallform zeigt. Ich wurde in Folge dessen dazu veranlasst (vergl. diese Berichte 27, 1019), eine Untersuchung in der Richtung anzustellen, wie dieses Pasteursche Kaliumarsenit gegen Metallsalzlösungen sich verhielte. Ich hegte damals die Ueberzeugung, dass sich eine glatte Umsetzung vollziehen werde und entsprechende Metallarsenite gebildet würden. Auffallender Weise verlief aber die Mehrzahl der Reactionen in ganz anderem Sinne und unter zum Theil besonders auffälligen Nebenreactionen. Auch zeigten die Arsenite unter sich selbst öfters grosse Verschieden-

heiten, wenn sie gleichen physikalischen und chemischen Einflüssen ausgesetzt wurden.

Diese Erfahrungen bestimmten mich, auch andere Gruppen von Alkaliarseniten mit den Lösungen von Schwermetallsalzen in Reaction zu bringen und zwar zunächst das metaarsenigsaure Natrium:

$$(Na_2As_2O_4)\left[As\lessdot^{O}_{O}{}^{Na}\right].$$

Schon in diesem Salze, bei welchem das Verhältniss von Basis und Säure gleich 1 : 1 ist, noch viel unterschiedlicher aber in dem ortho-arsenigsauren Natrium, $Na_3AsO_3$ [3 : 1], dessen Bearbeitung ich in Angriff genommen habe, zeigt sich, wie viel auf das quantitative Verhältniss der Moleküle von Base und Säure bei der Bildung neuer Arsenite mittels der löslichen Alkalisalze durch Fällung ankommt. Diese Fällungen geschahen in der Weise, dass das Natrium-meta-arsenit auf »überschüssige« Lösungen von Metallsalzen einwirkte. Die Reactionen verlaufen zum Theil so auffallend, d. h. es bilden sich soviele neue Metallarsenite, dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, dass die Reactionen in mehreren Phasen verlaufen. Es kann sich ein bestimmtes Arsenit bilden, zugleich aber, wie besonders bei dem orthoarsenigsauren Natrium der Fall sein muss, auch freies Natronhydrat sich ausscheiden, welches sich dann mit dem Ueberschuss des Metallsalzes zu Metalloxyd und Alkalisalz umsetzt, von denen das erstere (das Oxyd) zugleich mit dem Arsenit niederfällt. Ein sicheres Urtheil darüber, wie die Reactionen verlaufen, ist natürlich nicht möglich oder nur in wenigen Fällen abzugeben, wenn z. B. das Oxyd unlöslich und das Arsenit löslich ist, oder umgekehrt, oder das Oxyd solche Eigenschaften besitzt, welche seine Bestimmung neben dem Arsenit, durch Reduction etwa, ermöglichen; die Möglichkeit eines derart angedeuteten Verlaufs der Reaction soll auch hier nur angedeutet werden.

Fassen wir nun zunächst die Einwirkungsweise des metaarsenigsauren Natriums auf Metallsalze in's Auge, so ergiebt sich bei allen zur Anwendung gelangten Metallsalzen, dass neben der Bildung der betreffenden Arsenite, zugleich die das fragliche Metallsalz liefernde Säure, soweit dieselbe nicht zur Neutralisation des Natriums aus dem metaarsenigsauren Alkali diente, in ungebundenem Zustande in Freiheit gesetzt wurde. Die dem Vorgange entsprechenden Reactionsgleichungen werden bei den einzelnen Arseniten angeführt werden.

Unter 12 dargestellten Arseniten gehören nur 2, die des Kobalts und Cadmiums den pyroarsenigsauren Salzen, 4, die des Zinks, Zinnoxyduls, Bleis und Nickels den Orthoarseniten, dagegen auffallender Weise keines der Meta-Reihe an.

### 1. Einwirkung des metaarsenigsauren Natriums auf Kobaltsalze.

Wird eine verdünnte überschüssige Lösung von Kobaltnitrat mit metaarsenigsaurem Natrium gefällt, so erhält man einen violetblauen, voluminösen Körper, dessen Entstehung nachstehende Gleichung interpretirt:

$$2\,Co(NO_3)_2 + Na_2As_2O_4 + H_2O = Co_2As_2O_5 + 2\,NaNO_3 + 2\,HNO_3.$$

Die Analyse der vorhandenen arsenigen Säure wurde titrimetrisch ausgeführt, zur Bestimmung des Kobalts wurde die Verbindung mit Salpetersäure oxydirt, ein Ueberschuss von Kalilauge hingefügt und Chlor eingeleitet unter Erwärmen; das erhaltene Kobaltsesquioxyd wurde im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt.

$Co_2As_2O_5$. Ber. Co 33.94, As 43.08.
Gef. » 33.82, » 43.17.

Beim Glühen des Arsenits sublimirt arsenige Säure, während ein tief dunkelblauer Rückstand erhalten wird.

### 2. Einwirkung auf Nickelsalze.

Bei der Fällung von Nickelnitratlösung im Ueberschuss durch eine solche von metaarsenigsaurem Natrium entsteht ein hellgrüner Niederschlag von orthoarsenigsaurem Nickel; das Filtrat reagirt sauer. Die Einwirkung verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$3\,Ni(NO_3)_2 + Na_2As_2O_4 + 2\,H_2O = Ni_3As_2O_6 + 2\,NaNO_3 + 4\,HNO_3.$$

Das Arsen wurde durch Maassanalyse bestimmt, das Nickel als Nickeloxydul gewogen.

$Ni_3As_2O_6$. Ber. As 35.51, Ni 41.76.
Gef. » 35.60, » 41.68.

Beim Erhitzen wird der Körper unter Wasserverlust gelb-grünlich, später unter Sublimation von arseniger Säure braun.

### 3. Einwirkung auf Manganoxydulsalze.

Setzt man eine Lösung von metaarsenigsaurem Natrium einer überschüssigen Lösung von Mangansulfat hinzu, so entsteht ein anfangs weisser Körper von käsiger Beschaffenheit, der seine Farbe sehr rasch verliert und rosenroth, schliesslich braun wird und dem Niederschlag gleicht, welchen man aus Kaliumpermanganat bei dessen Reduction erhält. Das Manganarsenit entsteht nach folgender Gleichung:

$$5\,MnSO_4 + As_2Na_2O_4 + 4\,H_2O = Mn_5As_2O_8 + Na_2SO_4 + 4\,H_2SO_4.$$

Die Bestimmung des Arsens wurde titrimetrisch ausgeführt, und das Mangan als Oxydul gewogen.

$Mn_5As_2O_8$. Ber. As 27.12, Mn 49.73.
Gef. » 27.19, » 49.85.

Das Arsenit ist wasserhaltig und enthält gegen 17 pCt. Wasser. Beim Glühen wird dasselbe ganz weiss unter Sublimation von arseniger Säure.

### 4. Einwirkung auf Kupfersalze.

Wird eine überschüssige Lösung von Kupfersulfat durch metaarsenigsaures Natrium gefällt, so resultirt ein hellgrüner, amorpher Körper, welcher zu Folge nachstehender Reaction gebildet wird:

$$4\,CuSO_4 + Na_2As_2O_4 + 3\,H_2O = Cu_4As_2O_7 + Na_2SO_4 + 3\,H_2SO_4.$$

In trocknem Zustande stellt das Arsenit ein hellgrünes Pulver dar, welches von Ammoniak mit blauer Farbe gelöst wird. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das Arsenit wieder unverändert aus. Kalilauge löst das Kupferarsenit bei gewöhnlicher Temperatur zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf; letztere ist jedoch nicht beständig, da sie bei längerem Stehen oder Erwärmen Kupferoxydul auscheidet. Das Filtrat enthält dann Arsensäure. Die Ausscheidung des Kupferoxyduls erfolgt quantitativ, und diese Reaction kann daher zur quantitativen Bestimmung des Kupfers Anwendung finden. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$Cu_4As_2O_7 + 6\,KOH = 2\,Cu_2O + 2\,AsO_4K_3 + 3\,H_2O.$$

Im Gegensatze zur alkalischen Lösung des Kupferarsenits ist die ammoniakalische so beständig, dass sie sogar Siedehitze verträgt, ohne selbst bei Anwesenheit von Kalilauge reducirt zu werden.

Zur Analyse wurde der Körper in Kupferoxyd übergeführt und das Arsen maassanalytisch bestimmt.

$Cu_4As_2O_7$. Ber. Cu 49.03, As 29.18.
Gef. » 48.97, » 29.23.

Beim Erhitzen des Kupferarsenits sublimirt arsenige Säure; das Arsenit wird zunächst schwarz, bei weiterem Glühen rothgelb und behält beim Erkalten diese etwas rostgelb aussehende Färbung.

### 5. Einwirkung auf neutrales Bleinitrat.

Fügt man zu einer überschüssigen Lösung von $Pb(NO_3)_2$ metaarsenigsaures Natrium hinzu, so erhält man ein schweres Pulver von Bleiarsenit; dasselbe besitzt eine weisse Farbe. Zur Analyse wurde der Körper mit Polysulfiden von Kalium geschmolzen und das Blei als Sulfat gewogen. Die Bestimmung des Arsens erfolgte maassanalytisch. Die Bildung des Bleiarsenits geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\,Pb(NO_3)_2 + Na_2As_2O_4 + 2\,H_2O = Pb_3As_2O_6 + 2\,NaNO_3 + 4\,HNO_3.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, enthält der Körper etwa 7 pCt. Wasser. Beim Erhitzen entweicht keine arsenige Säure,

vermuthlich weil das Arsenit dieselbe beim Schmelzen zurückhält, oder dieselbe in Arsensäure übergeht. Das Bleiarsenit wird erst dunkelgelb, dann schwarz, fängt bei den Rändern an zu schmelzen; letztere färben sich dabei rothbraun; beim Erkalten erscheint der Rückstand wieder gelbgrünlich, mit muscheligem Bruche.

$Pb_3As_2O_6$. Ber. Pb 71.62, As 17.30.
Gef. » 71.72, » 17.40.

### 6. Einwirkung auf Silbersalze.

Aus einer überschüssigen Lösung von Silbernitrat wird durch metaarsenigsaures Natrium ein gelblicher Körper gefällt von der Zusammensetzung: $Ag_6As_4O_9$. Die Bildung dieses Salzes erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$6\,AgNO_3 + 2\,Na_2As_2O_4 + H_2O = Ag_6As_4O_9 + 4\,NaNO_3 + 2\,HNO_3.$$

Gegen Natronlauge verhält sich dieses Silberarsenit wie das von mir (vergl. diese Berichte **27**, 1022, 1023) beschriebene orthoarsenigsaure Silber; es wird zersetzt unter Ausscheidung von metallischem Silber und Silberoxyd und unter Bildung von Arsensäure. Jedenfalls erfolgt seine Zersetzung gemäss der Reactionsgleichung:

$$Ag_6As_4O_9 + 6\,NaOH = 4\,Ag + Ag_2O + 2\,AsO_4Na_3 + 3\,H_2O + As_2O_3.$$

Das Silberarsenit wird beim Glühen unter Sublimation von arseniger Säure erst gelblichbraun, dann rothbraun und behält letztere Farbe beim Erkalten. Zur Analyse wurde durch den Chlorstrom das Silber in Chlorsilber übergeführt, während das Arsen maassanalytisch bestimmt wurde.

$Ag_6As_4O_9$. Ber. Ag 59.34, As 27.47.
Gef. » 59.41, » 27.43.

### 7. Einwirkung auf Zinksalze.

Werden überschüssige Lösungen von Zinksulfat durch metaarsenigsaures Natrium gefällt, so entsteht ein Zinkarsenit, welches der Ortho-Reihe von arsenigsauren Salzen angehört. Der Körper enthält gegen 7.7 pCt. $H_2O$. Seine Entstehungsweise veranschaulicht folgende Gleichung:

$$3\,ZnSO_4 + Na_2As_2O_4 + 2\,H_2O = Zn_3As_2O_6 + Na_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Aus Ammoniak ist der Körper krystallisirbar und darin leicht löslich. Die Krystalle bestehen aus Nadeln. Das Arsenit ist identisch mit dem von Bloxam (Chem. Soc. Journ. **15**, 281) dargestellten,

welcher dasselbe dadurch erhielt, dass er eine ammoniakalische Lösung von Zinksulfat in Chlorammonium mit gesättigter, wässriger, arseniger Säure fällte. Zur Analyse wurde das getrocknete Arsenit in Kalilauge gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Sulfolösung abfiltrirt und das Zink als Oxyd gewogen; in einer zweiten Portion wurde das Arsen maassanalytisch bestimmt.

$Zn_3As_2O_6$. Ber. As 34.01, Zn 44.21.
Gef. » 34.07, » 44.13.

Beim Erhitzen sublimirt arsenige Säure; das Arsenit färbt sich dabei grau.

### 8. Einwirkung auf Cadmiumsalze.

Wird überschüssige Cadmiumsulfatlösung mittels metaarsenigsaurem Natrium gefällt, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag von Cadmiumarsenit von der Zusammensetzung $Cd_2As_2O_5$. Getrocknet ist dieses Arsenit ein schweres Pulver. Die Reaction auf Cadmiumsulfat nimmt folgenden Verlauf:

$$2CdSO_4 + Na_2As_2O_4 + H_2O = Cd_2As_2O_5 + Na_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Der Verlauf ist also dem beim Kobaltarsenit ganz ähnlich und das gefällte Cadmiumarsenit gehört wie jenes der Pyro-Reihe von arsenigsauren Salzen an. Der Gang der Analyse war derart, dass das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt und im Filtrat das Cadmium als Sulfid abgeschieden wurde. Die Bestimmung des Arsens geschah auf maassanalytischem Wege.

$Cd_2As_2O_5$. Ber. As 33.04, Cd 49.34.
Gef. » 33.09, » 49.30.

Beim Glühen sublimirt arsenige Säure, das Arsenit färbt sich anfangs etwas gelblich, dann schwärzlich-grau; ein Theil desselben schmilzt gleichzeitig. Von Alkalien wird das Cadmiumarsenit nicht angegriffen.

### 9. Einwirkung auf Zinnoxydulsalze.

Durch Fällung von überschüssiger Zinnchlorürlösung mittels metaarsenigsaurem Natrium entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag von Zinnoxydularsenit. Die Zusammensetzung des Niederschlags entspricht der Formel: $Sn_3As_2O_6$. Der Verlauf der Reaction wird durch nachstehende Reaction interpretirt:

$$3SnCl_2 + Na_2As_2O_5 + 2H_2O = Sn_3As_2O_6 + 2NaCl + 4HCl.$$

Wie aus der Gleichung ersichtlich, tritt Salzsäure in freiem Zustande auf, und auf deren Anwesenheit muss der intensive Geruch nach Arsenwasserstoff zurückgeführt werden, welcher bei gelindem

Erwärmen der Reactionslösungen auftritt. (Vergl. dazu meine Abhandlung, diese Berichte **27**, 1025.) Das Arsenit wird schwarz und enthält metallisches Arsen. Hier ist der seltene Fall eingetreten, dass zwei Reductionsmittel sich gegenseitig reduciren, denn höchstwahrscheinlich ist das abgeschiedene metallische Arsen mit Arsenzinn verunreinigt. Ueber den Verlauf der Reaction, die auch bei Anwendung von Alkalien eintritt, vergleiche meine angezogene Abhandlung. Beim Glühen wird das Zinnoxydularsenit fast momentan schwarz; es sublimiren arsenige Säure und metallisches Arsen.

Zur Analyse wurde das Arsenit mit Kaliumpolysulfid geschmolzen, die Lösung des letzteren mit Magnesiamischung gefällt, im Filtrat das Zinn als Sulfid gefällt und als Zinndioxyd gewogen.

$Sn_3As_2O_6$. Ber. As 24.99, Sn 59.00.
Gef. » 25.04, » 58.97.

### 10. Einwirkung auf Zinnoxydsalze.

Werden überschüssige Lösungen von Zinntetrachlorid mit metaarsenigsaurem Natrium gefällt, so entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $Sn_7As_2O_{17}$ entspricht. Beim Eintrocknen nimmt derselbe eine gelbliche Farbe an. Die Bildung dieses Körpers lässt sich durch die Gleichung:

$$7SnCl_4 + Na_2As_2O_4 + 13H_2O = Sn_7As_2O_{17} + 2NaCl + 26HCl$$

ausdrücken.

Die Methode der Analyse war folgende: Nach der Oxydation der bei 130° getrockneten Substanz mit Salpetersäure, wurde dieselbe mit Ammoniak und Schwefelammonium digerirt, das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt, aus dem Filtrat durch Salzsäure das Zinn als Sulfid abgeschieden und als Oxyd gewogen.

$Sn_7As_2O_{17}$. Ber. As 12.02, Sn 66.18.
Gef. » 12.11, » 66.08.

Bei dem Zinnoxydarsenit findet auf Zusatz von Säuren oder Alkalien keine der Reactionen und Zersetzungen statt, wie sie das Zinnoxydularsenit kennzeichnen. Beim Erhitzen färbt sich das gelbliche Arsenit dunkler, dann sublimirt arsenige Säure; beim Erkalten nimmt der Rückstand wieder dieselbe Farbe an wie vor dem Glühen.

### 11. Einwirkung auf Eisenoxydulsalze.

Wird eine überschüssige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit metaarsenigsaurem Natrium gefällt, so entsteht ein hell-

grüner, voluminöser Niederschlag von der Zusammensetzung: $2\,Fe_2O_3 . As_2O_3$ [1]). Dieser hellgrüne Niederschlag verändert, ähnlich dem Manganarsenit, sehr bald seine Farbe und wird rostgelb. Das Eisenoxydul geht dabei sämmtlich in Oxyd über, wie die Titration mit Kaliumpermanganat und die gesammte Analyse beweisen. Die Einwirkung auf Ferrosulfat lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$4\,FeSO_4 + Na_2As_2O_4 + 3\,H_2O + 2\,O = [2\,Fe_2O_3 . As_2O_3]Fe_4As_2O_9 + Na_2SO_4 + 3\,H_2SO_4.$$

Die Analyse wurde in der Weise vorgenommen, dass die mittels Salpetersäure oxydirte Substanz im Wasserstoffstrom mit Schwefel erhitzt wurde, wodurch sich das Arsen verflüchtigte und das Eisen als Sulfür zurückblieb. Das Arsen wurde in einer zweiten Probe maassanalytisch bestimmt.

$Fe_4As_2O_9$. Ber. As 28.95, Fe 43.24.
Gef. » 28.96, » 43.37.

Beim Glühen des Eisenarsenits sublimirt arsenige Säure. Das Arsenit färbt sich etwas dunkler, bräunlich-schwarz. beim Erkalten nimmt der Rückstand theilweise wieder eine rostbraungelbe Farbe an.

### 12. Einwirkung auf Quecksilberoxydsalze.

Werden concentrirte Lösungen von überschüssigem Quecksilberchlorid durch metaarsenigsaures Natrium gefällt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich als schweres Pulver leicht absetzt und durch Decantation in reinem Zustande erhalten wurde. Im Lichte tritt eine partielle Zersetzung des Körpers ein; derselbe wird gelblich. Lässt man Alkalien, Ammoniak oder Alkalicarbonate darauf einwirken, so entsteht unter augenblicklicher Schwarzfärbung der ganzen Masse Quecksilber, neben Quecksilberoxydul. Die Entstehung dieses Arsenits interpretirt nachfolgende Gleichung:

$$5\,HgCl_2 + Na_2As_2O_4 + 4\,H_2O = Hg_5As_2O_8 + 2\,NaCl + 8\,HCl.$$

Beim Kochen mit Wasser wird das Arsenit zersetzt, wenigstens theilweise; es scheidet sich Oxydul bezw. Metall aus, und der Körper wird grau-schwärzlich. Dasselbe findet beim Erhitzen des trocknen Pulvers statt, wobei ein Theil ebenfalls unzersetzt sublimirt, neben arseniger Säure. Zur Gewichtsanalyse wurden die beiden Componenten als Sulfide gewogen.

$Hg_5As_2O_8$. Ber. Hg 78.25, As 11.74.
Gef. » 77.96, » 11.73.

[1]). $Fe_4As_2O_9$.

Das Quecksilberarsenit, $Hg_5As_2O_8$, löst sich nur sehr schwierig (nach dem Trocknen) in Schwefelsäure oder Salzsäure; mit metaarsenigsaurer Natriumlösung versetzt, wird es gleichfalls zu Metall bezw. Oxydul reducirt.

Zusammenstellung
der bei der Einwirkung des metaarsenigsauren Natriums auf Metallsalze erhaltenen Resultate.

| Zusammensetzung | Darstellungsweise | Eigenschaften |
|---|---|---|
| I. Ortho-Arsenite. | [metaarsenigsaures Natrium] | |
| 1. $Ni_3As_2O_6$ | aus $Ni(NO_3)_2$ und $Na_2As_2O_4$ | hellgrünes Pulver, amorph. |
| 2. $Pb_3As_2O_6$ | » $Pb(NO_3)_2$ » » | schweres, weisses Pulver. |
| 3. $Zn_3As_2O_6$ | » $ZnSO_4$ » » | aus $NH_3$ krystallisirt, weisse Nadeln. |
| 4. $Sn_3As_2O_6$ | » $SnCl_2$ » » | gelblich-weiss, wird von Säuren u. Alkalien unter Ausscheidung von metallischem Arsen zersetzt. |
| Pyro-Arsenite. | | |
| 5. $Co_2As_2O_5$ | » $Co(NO_3)_2$ » » | amethystfarbene Masse. |
| 6. $Cd_2As_2O_5$ | » $CdSO_4$ » » | weisser Körper. |
| 7. $Cu_4As_2O_7$ | » $CuSO_4$ » » | grünes, amorphes Pulver. |
| 8. $Fe_4As_2O_9$ | » $FeSO_4$ » » | grünlich-weisser Körper, an der Luft rostfarben werdend. |
| 9. $Mn_5As_2O_8$ | » $MnSO_4$ » » | weiss, an der Luft rosa bis braun werdend. |
| 10. $Hg_5As_2O_8$ | » $HgCl_2$ » » | weisse Masse, am Lichte unter Zersetzung gelblich werdend. |
| 11. $Sn_7As_2O_{17}$ | » $SnCl_4$ » » | gelblich-weisse Masse. |
| 12. $Ag_6As_4O_9$ | » $AgNO_3$ » » | gelblicher Körper; v. NaOH unter metall. Silberausscheidung zerlegbar. |

## 370. A. Michaelis und W. Kerkhof: Ueber die Salol-*O*-phosphinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. August.)

Anschütz[1]) hat, zum Theil in Gemeinschaft mit Moore[2]) und Emery[3]), gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure das Oxychlorphosphin, $C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\O.POCl_2\end{matrix}$, entsteht und aus diesem durch Einwirkung von Wasser die Säure $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\O.PO(OH)_2\end{matrix}$ erhalten (*o*-Carbonylphenylorthophosphorsäure), die nach der von dem Einen von uns angewandten Nomenclatur[4]) als Salicyl-*O*-phosphinsäure zu bezeichnen wäre.

Es erschien danach nicht unwahrscheinlich, dass sich auch eine Salol-*O*-phosphinsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO(OH)_2\end{matrix}$, erhalten liesse, welche uns in mancher Beziehung nicht uninteressant erschien. Wir haben dieselbe in der That leicht und in guter Ausbeute erhalten. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salol entstand zunächst ein Salol-*O*-tetrachlorphosphin, $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PCl_4\end{matrix}$, welches durch längeres Behandeln mit Schwefeldioxyd in das Oxychlorphosphin, $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.POCl_2\end{matrix}$, überging. Letzteres endlich lieferte bei der Zersetzung mit Wasser in Benzollösung die Salol-*O*-phosphinsäure im krystallisirten Zustande. Sie hat, so erhalten, die Zusammensetzung: $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.P(OH)_4\end{matrix}$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO(OH)_2\end{matrix} + H_2O$ und verliert 1 Mol. Wasser beim gelinden Erwärmen oder beim Trocknen im Exsiccator neben Schwefelsäure. Von dieser Säure liess sich leicht eine Reihe von Derivaten erhalten.

### Salol-*O*-tetrachlorphosphin, $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PCl_4\end{matrix}$.

Bringt man 1 Mol. Salol (38 g) und etwas mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammen (wir wandten gewöhnlich $1^1/_3$ Mol. oder 50 g an), so erfolgt unter lebhafter Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure sofort Einwirkung, die, wenn die Reaction nachlässt, durch vorsichtiges Erwärmen zu Ende geführt wird. Man erhält so eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer harten weissen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung ist, wenn man bedenkt, dass

---

[1]) Ann. d. Chem. **228**, 308.
[2]) Ann. d. Chem. **239**, 314.
[3]) Ann. d. Chem. **239**, 306.
[4]) Diese Berichte **27**, 2556.

sie ein Derivat des Phosphorpentachlorids ist, äusserst beständig. Von Wasser wird sie nur allmählich verändert und erst beim Erwärmen gelöst. Doch gelang es nicht, das Tetrachlorphosphin ganz unverändert umzukrystallisiren; zur Reinigung mussten wir uns begnügen, die Verbindung zur Entfernung überschüssigen Phosphorpentachlorids kurze Zeit mit Schwefeldioxyd zu behandeln und das gebildete Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid durch Erwärmen im Vacuum zu entfernen. Die Analyse konnte dann nur annähernd richtige Zahlen ergeben.

$C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PCl_4} = C_{13}H_9PO_3Cl_4$. Ber. Cl 36.79, P 8.03.
Gef. » 37.98, » 7.55.

Das Tetrachlorphosphin bildet so erhalten eine weisse, krystallinische Masse, die bei etwa 44° schmilzt und in Wasser oder Alkali klar löslich ist. Es entsteht entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{OH} + PCl_5 = C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PCl_4} + HCl.$$

Verläuft bei der Darstellung der Verbindung die Reaction zu heftig, so bildet sich daneben immer etwas eines in Wasser und Alkalien unlöslichen Körpers, der sich als Orthochlorbenzoësäurephenylester, $C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{Cl}$, erwies. Dieser wird leicht und glatt durch Erhitzen des Tetrachlorphosphins im Rohr auf 180—200° während 12 Stunden erhalten, indem sich Phosphoroxychlorid abspaltet:

$$C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PCl_4} = C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{Cl} + POCl_3.$$

Durch Behandeln mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol liess sich die Verbindung leicht im reinen Zustand erhalten:

$C_{13}H_9O_2Cl$. Ber. C 67.10, H 3.87, Cl 15.27.
Gef. » 66.90, » 4.42, » 15.34.

Der (bisher noch nicht bekannte) Orthochlorbenzoësäurephenylester bildet derbe, farblose Krystalle, die bei 37° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht, in Wasser nicht löslich sind.

Salol-*O*-oxychlorphosphin, $C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.POCl_2}$.

Alle Derivate des Phosphorpentachlorides, welche den Rest $PCl_4$ enthalten, werden nach den Erfahrungen von Michaelis leicht durch Schwefeldioxyd in die Oxychlorphosphine übergeführt. Wir liessen deshalb auf das Salol-*O*-tetrachlorphosphin das genannte Dioxyd einwirken, mussten jedoch dies Gas 5 Stunden lang zu dem auf 130—135° erhitzten Chlorid hinzuleiten, um eine völlige Umsetzung zu erzielen. Das Salol-*O*-tetrachlorphosphin ist also gegen Schwefeldioxyd ganz besonders beständig. Nachdem das gebildete Thionylchlorid völlig

verflüchtigt war, hinterblieb das Oxychlorphosphin als gelbliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu rein weissen Krystallen erstarrte. Das Product erwies sich schon jetzt als annähernd rein.

$C_{13}H_9PO_4Cl_2$. Ber. Cl 21.43, P 9.37.
Gef. » 19.90, » 8.55.

Die Ausbeute betrug von 38 g Salol und 50 g Phosphorpentachlorid 57 g.

Völlig rein wird die Verbindung durch Destillation im luftverdünnten Raum erhalten, wobei jedoch ein ziemlich beträchtlicher Theil Zersetzung erleidet, sodass diese Methode zur Darstellung grösserer Mengen nicht geeignet ist:

Ber. Cl 21.43, P 9.37.
Gef. » 21.72, » 9.29.

Das Salol-*O*-oxychlorphosphin bildet weisse, glänzende Krystalle, die bei 70—71° schmelzen und zwischen 125 und 135° bei 13 mm Druck unter theilweiser Zersetzung destilliren.

Salol-*O*-phosphinsäure, $C_6H_4<^{CO\,O\,C_6H_5}_{O.PO(OH)_2}$.

Lässt man auf das Salol-*O*-tetrachlorphosphin Wasser einwirken, so gelingt es nicht, die entsprechende Säure zu erhalten, da diese durch die sich bildende Salzsäure zersetzt wird. Dagegen wird die *O*-Phosphinsäure leicht durch Zusatz von Wasser zu der Benzollösung des Oxychlorphosphins gewonnen. Zu diesem Zweck wurden 16 g des Salol-*O*-oxychlorphosphins in 182 g Benzol gelöst, 2 g Wasser hinzugefügt und das Ganze in einem grossen Glascylinder neben Natronkalk und Aetzkali gebracht. Da die feuchte Salzsäure leichter aufgenommen wird, brachten wir unten in den Cylinder noch eine Schale mit Wasser. Im Verlauf von 24 Stunden hatte sich die Säure fast quantitativ aus der Benzollösung abgeschieden. Nach dem Umkrystallisiren aus warmem Benzol ergaben die Analysen, dass die Verbindung $C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PO(OH)_2} + H_2O$ vorlag.

$C_{13}H_{13}PO_7$. Ber. C 50.00, H 4.17, P 9.94.
Gef. » 50.24, 50.08, » 4.12, 4.21, » 10.25, 9.82.

Beim Trocknen im Luftbad auf 58—60° während 24 Stunden, betrug der Gewichtsverlust 6.43 pCt., beim Trocknen im Exsiccator neben Schwefelsäure (6 Wochen lang) 5.69 pCt., während sich ein solcher für 1 Mol. Wasser zu 5.77 pCt. berechnet.

Die Salol-*O*-phosphinsäure mit 1 Molekül $H_2O$ lässt sich als Derivat der Pentahydroxylphosphorsäure bezeichnen, wofür man auch

die Existenz eines unten beschriebenen vierbasischen Silbersalzes anführen kann. Sie würde dann die Constitution $C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.P(OH)_4}$ besitzen. Sie bildet weisse, perlmutterglänzende Krystalle, die bei 62° schmelzen und in Wasser sehr leicht, in Chloroform, Eisessig und heissem Benzol leicht löslich sind. Im Exsiccator über Schwefelsäure zerfliesst die Säure anfangs und erstarrt dann wieder zu der Säure $C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PO(OH)_2}$.

$C_{13}H_{11}PO_6$. Ber. C 53.06, H 3.74.
Gef. » 53.33, » 4.03.

Diese Säure bildet derbere Krystalle, als die mit 1 Mol. Wasser, und schmilzt bei 88°.

Löst man die Salol-*O*-phosphinsäure in Wasser, erhitzt zum Sieden und verdampft zur Trockne, so zieht Wasser Phosphorsäure aus, während Aether Salol aufnimmt. Es findet also Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PO(OH)_2} + H_2O = C_6H_5.COOC_6H_5 + PO(OH)_3$$

statt. In ähnlicher Weise wirkte auch Erhitzen der Säure mit 3-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade; es war völlige Spaltung in Phosphorsäure und Salol eingetreten. Bei zweistündigem Erwärmen der Salol-*O*-phosphinsäure mit $1\frac{1}{2}$-procentiger Salzsäure auf 37° blieb die Säure dagegen fast unverändert, sodass also auch bei innerer Darreichung die Phosphinsäure den Magen unverändert passiren würde. Durch Zusatz von Alkali zu Salolphosphinsäure in geringem Ueberschuss, ohne zu erwärmen, tritt Spaltung in Phenol und Salicyl-*O*-phosphinsäure ein:

$$C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PO(OH)_2} + H.OH = C_6H_4<^{COOH}_{O.PO(OH)_2} + C_6H_5.OH.$$

Das Phenol konnte aus der mit Kohlensäure gesättigten alkalischen Lösung ausgezogen werden und liess sich leicht durch Eisenchlorid und durch Bromwasser identificiren. Nach Zusatz von Salzsäure zu der vom Phenol befreiten Flüssigkeit nahm Aether keine Salicylsäure auf; es musste diese also in Verbindung mit Phosphorsäure in Lösung sein. Beim Eindampfen der sauren Lösung schied sich jedoch Salicylsäure ab, und es war Phosphorsäure nachweisbar, in Uebereinstimmung damit, dass sich die Salicyl-*O*-phosphinsäure beim Eindampfen mit Säuren zersetzt.

Erwärmt man dagegen Salol-*O*-phosphinsäure mit Alkalilauge oder dampft die vermischten Lösungen ein, so tritt völlige Spaltung in Salicylsäure, Phosphorsäure und Phenol ein.

Salol-*O*-phosphinsaures Silber. Versetzt man eine wässrige Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit der zur Neutralisation erforderlichen Menge von Ammoniak und fügt eine concentrirte Lösung von Silbernitrat hinzu, so entsteht ein weisser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der nach dem Trocknen bei wiederholten Darstellungen, dem Silbersalz einer Tetrahydroxylsäure, wenn auch nicht ganz genau, entsprach, also dem Salz

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.P(OAg)_4\end{matrix}.$$

$C_{13}H_9Ag_4PO_7$. Ber. Ag 58.38. Gef. Ag 59.58, 57.08.

Als jedoch in derselben Weise, aber bei einer Temperatur unter 0° verfahren wurde, entstand ein weisser, krystallinischer Niederschlag des normalen Salzes $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO(OAg)_2\end{matrix}$.

$C_{13}H_9Ag_2PO_6$. Ber. Ag 42.52. Gef. Ag 42.61.

Salol-*O*-phosphinsaures Blei, $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO_3Pb\end{matrix}$.

Entsteht durch Zusatz von essigsaurem Blei zu einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure als krystallinischer, aus feinen Blättchen bestehender Niederschlag.

$C_{13}H_9PbPO_6$. Ber. Pb 41.48. Gef. Pb 42.02.

Salol-*O*-phosphinsaures Anilin, $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO<\begin{matrix}OH\\O.NH_3.C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}$.

Dies gut krystallisirende Salz wird durch Vermischen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle der Componenten in weissen Nadeln erhalten, die bei 161° schmelzen und in Alkohol und heissem Wasser leicht, schwerer in kaltem Wasser löslich sind.

$C_{19}H_{18}NPO_6$. Ber. C 58.91, H 4.65, N 3.62.
Gef. » 59.01, » 4.72, » 3.83.

Das in entsprechender Weise dargestellte Phenylhydrazinsalz,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO<\begin{matrix}OH\\O.NH_3.NH.C_6H_5\end{matrix}\end{matrix},$$

bildet weisse, bei 141° schmelzende Nädelchen.

$C_{19}H_{19}N_2PO_6$. Ber. N 6.97. Gef. N 7.24.

Salol-*O*-phosphinsäurediäthylester,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO(OC_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Nicht völlig rein wird dieser Ester erhalten, indem man das Oxychlorphosphin in Alkohol löst, zum Sieden erhitzt und mit Wasser versetzt. Der Ester scheidet sich alsdann als Oel aus, das mit

Aether aufgenommen wird. Die Lösung trocknet man mit Kaliumcarbonat, filtrirt und destillirt den Aether ab. Der Ester bleibt dann als farblose, dickliche Flüssigkeit zurück, die bei der Analyse nicht genau stimmende Zahlen gab. Es wurde deshalb das Oxychlorphosphin mit in Benzol suspendirtem trocknem Natriumäthylat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, vom gebildeten Chlornatrium abfiltrirt und der Rückstand im luftverdünnten Raum destillirt. Das bei 105—115° unter 13 mm Druck erhaltene Destillat erwies sich als rein:

$C_{17}H_{19}PO_6$. Ber. C 58.29, H 5.58.
Gef. » 58.82, 58.29, 58.27, » 5.58, 6.37, 6.19.

Salol-*O*-phosphinsäurediphenylester,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO(OC_6H_5)_2\end{matrix}.$$

Der Ester wird nur durch Einwirkung von Phenolnatrium auf das Oxychlorphosphin erhalten. Man löst eine gewogene Menge von Phenol in trocknem Benzol, fügt die berechnete Menge metallisches Natrium in Bandform hinzu, erhitzt am Rückflusskühler, bis das Natrium verschwunden ist und versetzt dann mit der berechneten Menge des in Benzol gelösten Salol-*O*-oxychlorphosphins. Nachdem mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt war, wurde filtrirt, das Benzol abdestillirt und der ölige Rückstand abgekühlt. Derselbe erstarrte alsdann leicht und lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol den reinen Ester:

$C_{25}H_{19}PO_6$. Ber. C 67.26, H 4.26.
Gef. » 67.51, » 4.42.

Der Salol-*O*-phosphinsäurephenylester bildet wasserhelle Krystalle, die bei 76—77° schmelzen und bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig sind. Die Ausbeute an den Ester beträgt 50 pCt.

Dianilid der Salol-*O*-phosphinsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO(NH.C_6H_5)_2\end{matrix}.$$

Bringt man 1 Mol. des *O*-Oxychlorphosphins mit 4 Mol. Anilin zusammen, so erfolgt unter Wärmeentwickelung sofort Reaction. Zur Beendigung derselben erhitzt man bis zur völligen Verflüssigung und behandelt nach dem Erkalten den harzigen Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure. Es wird alsdann salzsaures Anilin aufgenommen, während das gebildete Dianilid zurückbleibt, das man aus Alkohol umkrystallisirt.

$C_{25}H_{21}N_2PO_4$. Ber. C 67.57, H 4.73, N 6.31.
Gef. » 67.74, » 4.81, » 6.36.

Das Anilid bildet feine weisse Nadeln, die bei 174—175° schmelzen und in Alkohol sowie in Eisessig leicht, in heissem Benzol und Chloroform schwerer löslich sind. Das

*p*-Ditoluid der Salol-*O*-phosphinsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO(NH.C_7H_7)_2\end{matrix},$$

wird durch Einwirkung von 4 Mol. *p*-Toluidin auf die ätherische Lösung von 1 Mol. des Oxychlorphosphins erhalten. Die vom abgeschiedenen salzsauren Toluidin abfiltrirte ätherische Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten einen öligen Rückstand, der mit verdünnter Salzsäure abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

$C_{27}H_{25}N_2PO_4$. Ber. N 5.90. Gef. N 5.95.

Das Toluid bildet feine, seidenglänzende Nadeln, die bei 146° schmelzen.

Wir bemerken noch, dass ein Amid der Salol-*O*-phosphinsäure durch Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf das Oxychlorphosphin nicht zu erhalten war. Das Diphenylhydrazid, $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO<\begin{matrix}NH.NH.C_6H_5\\NH.NH.C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}$, dagegen liess sich in ähnlicher Weise wie das Anilid leicht darstellen und bildete derbe, weisse Nadeln, die bei 170° schmelzen.

$C_{25}H_{23}N_4PO_4$. Ber. N 11.81. Gef. N 11.87.

Oxyphosphazoverbindung der Salol-*O*-phosphinsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO:N.C_6H_5\end{matrix}.$$

A. Michaelis und dessen Schüler haben gezeigt, dass durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Phosphoroxychlorid oder Derivate desselben sehr beständige Oxyphosphazoverbindungen entstehen. Eine solche wird auch durch Einwirkung von Salol-*O*-oxychlorphosphin auf salzsaures Anilin erhalten. Es wurden zu diesem Zweck 9 g des Oxychlorphosphins und 4 g salzsaures Anilin mit wenig Xylol zu einem dicken Brei angerieben und das Ganze 12 Stunden lang im Oelbad auf 180° erhitzt, wobei lebhaft Salzsäure entwich. Das zugesetzte Xylol wurde alsdann durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen. Die schmutzig-braune Masse, welche chlorfrei war, wurde getrocknet und aus Alkohol oder aus Benzol umkrystallisirt. Die farblose, krystallinische Masse ergab für obige Formel stimmende Zahlen.

$C_{19}H_{14}NPO_4$. Ber. C 65.05, H 3.99, N 3.99.
Gef. » 64.96, » 4.33, » 4.02.

Die Verbindung schmilzt bei 152° und ist bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig. Das Destillat ist anfangs zähe, erstarrt aber beim Reiben und zeigt dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt. Eine Stickstoffbestimmung ergab z. B.:

Ber. N 3.99. Gef. N 4.11.

Wahrscheinlich muss die Formel dieser Verbindung wie die aller Oxyphosphazoverbindungen verdoppelt werden.

Rostock, August 1898.

---

## 371. A. Francke: Ueber einige Thionylverbindungen substituirter *p*-Phenylendiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. August.)

Buntrock[1]) hat früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf *p*-Phenylendiamin in Benzollösung das Thionyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4<^{N:SO}_{N:SO}$, in gelben Krystallen erhalten wird, und Michaelis und Petow[2]) zeigten vor kurzer Zeit, dass hierbei als Nebenproduct auch die Monoverbindung $C_6H_4<^{NH_2}_{N:SO}$ in rothen Krystallen entsteht, welche durch die $NH_2$-Gruppe noch basische Eigenschaften besitzt. Ich habe schon vor einiger Zeit entsprechende Thionylverbindungen der substituirten Phenylendiamine von der Formel $C_6H_4<^{NH_2}_{NR_2}$ dargestellt, die leicht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf diese Amine entstehen:

$$2\,C_6H_4<^{NH_2}_{NR_2} + SOCl_2 = C_6H_4<^{N:SO}_{NR_2} + C_6H_4<^{NH_3Cl}_{NR_2\,.\,HCl}$$

Diese Thionylamine bilden dunkelrothe, derbe Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer und sind beständiger, als das Mono- und Di-Thionylphenylendiamin. Sie werden durch Wasser nur allmählich verändert, lösen sich in Säuren sofort unter Zersetzung und bilden in Benzol- oder Aether-Lösung, mit trockner Salzsäure behandelt, salzsaure Salze, die sich in Berührung mit Wasser zersetzen. An der Luft gehen sie in die entsprechenden Thionaminsäuren über.

---

[1]) Ann. d. Chem. **274**, 261.

[2]) Diese Berichte 31, 984. Es ist dort durch einen Druckfehler der Name Petou statt Petow angegeben.

Thionyl-*p*-amidodimethylanilin, $C_6H_4<^{N:SO}_{N(CH_3)_2}$.

13.6 g Amidodimethylanilin (nach der Methode von C. Wurster[1]) dargestellt und vorher im Wasserstoffstrom frisch destillirt) werden in wasserfreiem Benzol gelöst und in der Kälte mit 6 g Thionylchlorid versetzt, das vorher mit Benzol verdünnt ist. Nach einiger Zeit erhitzt man zur Beendigung der Reaction zwei Stunden am Rückflusskühler und filtrirt die klare dunkelrothbraune Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen salzsauren *p*-Amidodimethylanilin ab. Aus dem Filtrat scheiden sich, nachdem das meiste Benzol aus dem Wasserbade abdestillirt ist, beim Stehen im Exsiccator dunkelrothe Krystalle aus, die am besten aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkrystallisirt werden:

$C_8H_{10}N_2SO$. Ber. S 17.58, N 15.38.
Gef. » 17.56, » 15.36.

Das Thionylamidodimethylanilin bildet, wie angegeben, dunkelrothe Krystalle von grünlichem Oberflächenschimmer, eine Färbung, welche allen Verbindungen von dieser Constitution eigenthümlich zu sein scheint, und besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch. Schmp. 72°. Es lässt sich aus Aether und auch aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und wird durch kaltes Wasser nur allmählich zersetzt. In kochendem Wasser schmilzt es und schwimmt kurze Zeit als rothbraunes Oel auf der Oberfläche. Durch Säuren oder Alkalien wird es unter Abspaltung von schwefliger Säure bezw. schwefligsaurem Alkali sogleich zersetzt.

Beim Liegen an der Luft verändert die Verbindung allmählich ihre Farbe, indem sie in ein gelbes, bei 90° schmelzendes Pulver übergeht. Dieses enthält 1 Mol. Wasser und stellt die dem Thionylamin entsprechende Thionaminsäure[2]), $C_6H_4<^{NH.SO_2H}_{N(CH_3)_2}$, dar, welche man weit bequemer durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine ätherische Lösung von Amidodimethylanilin erhält. Die Säure scheidet sich sofort in reichlicher Menge als gelbes Krystallpulver aus, das durch Waschen mit Aether fast farblos wird. Da die Verbindung sehr leicht Schwefeldioxyd abgiebt, gaben die Schwefelbestimmungen nur annähernde Resultate (gef. S 14.20, 14.11, ber. 16.00).

Versetzt man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit Benzaldehyd, so scheidet sich sofort die entsprechende Benzaldehydverbindung, $C_6H_4<^{N<SO_2H}_{N(CH_3)_2}$ $CH<^{C_6H_5}_{OH}$, als weisser Niederschlag aus.

$C_{15}H_{18}N_2SO_3$. Ber. S 10.40, N 9.15.
Gef. » 9.93, » 9.17.

[1]) Diese Berichte 11, 523. [2]) Ann. d. Chem. 274, 182.

Die Verbindung schmilzt bei 150°, löst sich in Wasser und geht beim Erhitzen oder durch Einwirkung von Alkali rasch in das bei 93° schmelzende, von A. Calm[1]) dargestellte *p*-Benzylidenamidodimethylanilin, $C_6H_4<^{N:CH.C_6H_5}_{N(CH_3)_2}$, über.

Das Thionylamidodimethylanilin konnte sich mit Dimethylanilin geradeauf unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu der Leukoverbindung des Methylenblaus condensiren:

$$C_6H_4<^{N:SO}_{N(CH_3)_2} + C_6H_5.N(CH_3)_2 = NH<^{C_6H_3<^{N(CH_3)_2}_{S}}_{C_6H_3<^{}_{N(CH_3)_2}} + H_2O.$$

Es gelang in der That, durch Erhitzen der genannten Substanzen mit Chlorzink ein Product zu erhalten, das bei der Oxydation mit Eisenchlorid Methylenblau, wenn auch nur in geringer Menge, lieferte. Die besten Resultate gab folgendes Verfahren:

Gleiche Moleküle Thionylamidodimethylanilin und Dimethylanilin wurden mit der doppelten Menge von gepulvertem trocknem Chlorzink 12 Stunden lang im Einschmelzrohr im Wasserbade erhitzt. Der feste Röhreninhalt wurde mit Wasserdampf behandelt, um unverändertes Dimethylanilin zu entfernen, und dann in verdünnter Salzsäure gelöst. Die bereits blaue Lösung färbte sich durch Eisenchlorid tief dunkelblau und schied auf Zusatz von Chlorzink und Chlornatrium einen blauen Farbstoff aus. Da die Mengen desselben zu gering waren, um sie gewichtsanalytisch zu identificiren, so wurde die wässrige Lösung der spektroskopischen Untersuchung unterworfen. In der That zeigte dieselbe die von J. H. Stebbins aufgefundenen Absorptionsbänder des Methylenblaus, so ein deutlich sichtbares, von $B_{30}$ bis $B_{38}$ sich erstreckendes und ein zweites, bedeutend schwächeres Band, das sich von $C_{42}$ bis $C_{48}$ ausbreitete. Ferner behielt die stark verdünnte wässrige Lösung ihre blaue Farbe auch auf Zusatz von Ammoniak.

Versuche, durch längeres oder höheres Erhitzen des Rohrinhalts eine grössere Ausbeute zu erzielen, hatten nicht den gewünschten Erfolg, es bildete sich im Gegentheil noch weniger Methylenblau. Vielleicht gelingt es, durch Anwendung anderer Condensationsmittel eine glattere Reaction zu bewirken.

Thionyl-*p*-amidodiäthylanilin, $C_6H_4<^{N:SO}_{N(C_2H_5)_2}$.

Die Verbindung wurde unter Anwendung von 13 g reinem, bei 260—262° siedendem *p*-Amidodiäthylanilin und 4.7 g Thionylchlorid wie die vorhergehende erhalten.

Sie bildet prächtige, dunkelrothe Krystalle, die schon bei 36° schmelzen und in Benzol sehr leicht, in Petroläther schwer löslich

[1]) Diese Berichte 17, 2938.

sind. Gegen Wasser, in welchem sich das Thionylamin mit gelber Farbe etwas löst, ist es beständiger, als die Methylverbindung.

$C_{10}H_{14}N_2SO$. Ber. S 15.23. Gef. S 15.11.

An der Luft geht die Verbindung in die bei 122—124° schmelzende Thionaminsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\,.\,SO_2H\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$, über, die auch direct durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die ätherische Lösung des Amidodiäthylanilins erhalten wird.

Leitet man in die ätherische Lösung des Thionylamins trockne Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz, $C_6H_4<\begin{matrix}NSO\\N(C_2H_5)_2\,.\,HCl\end{matrix}$, als gelblich weisser Niederschlag aus.

$C_{10}H_{15}ClN_2SO$. Ber. Cl 14.40. Gef. Cl 14.40.

Das Salz schmilzt bei 170° und wird durch Wasser zersetzt.

Thionyl-*p*-amidomethylbenzylanilin, $C_6H_4<\begin{matrix}N:SO\\N<\begin{matrix}CH_3\\CH_2.C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}$.

Das *p*-Amidomethylbenzylanilin wurde durch Reduction des von C. Wurster[1]) dargestellten Nitrosomethylbenzylanilins erhalten und bildet ein schwach gelb gefärbtes, sich leicht bräunendes, bei 290—295° siedendes Oel. Unter Anwendung von 15 g dieser Base und 6 g Thionylchlorid wurde das Thionylamin leicht erhalten.

$C_{14}H_{14}N_2SO$. Ber. S 12.40, N 10.85.
Gef. » 12.42, » 10.86.

Die Verbindung ist den vorher beschriebenen durchaus analog und schmilzt bei 94°.

In ganz entsprechender Weise wurde noch das Thionylamidodiphenylamin, $C_6H_4<\begin{matrix}N:SO\\NH.C_6H_5\end{matrix}$, unter Anwendung des von Ikuta[2]) beschriebenen Amidodiphenylamins, dargestellt:

$C_{12}H_{10}N_2SO$. Ber. S 13.91, N 12.17.
Gef. » 13.83, » 12.28.

Das Thionylamin schmilzt bei 142° und ist relativ beständig.

Das Thionyl-α-amidodinaphtylamin, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N:SO\\NH\,.\,C_{10}H_7\end{matrix}$, aus dem von H. Wacker[3]) beschriebenen Amidodinaphtylamin erhalten, bildet sehr gut ausgebildete, rothe Krystalle und schmilzt bei 120°.

$C_{20}H_{14}N_2SO$. Ber. S 9.69. Gef. S 9.64.

Das Thionylamidodinaphtylamin ist die beständigste aller hierher gehörigen Verbindungen.

Rostock, August 1898.

---

[1]) Diese Berichte 11, 523. [2]) Ann. d. Chem. 243, 280.
[3]) Ann. d. Chem. 243, 303.

## 372. R. J. Knoll: Ueber Ogier's Schwefeloxychlorid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. August.)

J. Ogier[1]) beschrieb vor einigen Jahren ein neues Oxychlorid des Schwefels von der Zusammensetzung $S_2OCl_4$, welches er durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Einfach-Chlorschwefel, $S_2Cl_2$, und Sulfurylchlorid, $SO_2Cl_2$, auf 250° oder auch, jedoch schwieriger, durch Erhitzen von Zweifach-Chlorschwefel, $SCl_2$, mit Thionylchlorid, $SOCl_2$, erhielt. Die Verbindung stellte eine tiefroth gefärbte, bei 60° siedende Flüssigkeit dar, welche die Dampfdichte 3.8 zeigte, also nur die Hälfte derjenigen Dichte, welche sich aus der Formel $S_2OCl_4$ berechnet.

A. Michaelis[2]) hatte in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie die Ansicht ausgesprochen, dass diese von Ogier beschriebene Verbindung keine einheitliche Substanz, sondern wahrscheinlich ein Gemisch aus Zweifach-Chlorschwefel und Thionylchlorid darstelle.

Zur experimentellen Prüfung dieser Vermuthung habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis das Chlorid Ogier's einer erneuten Untersuchung unterzogen und in der That festgestellt, dass dasselbe aus einem Gemisch von Zweifach-Chlorschwefel, Sulfuryl- und Thionyl-Chlorid in wechselnden Mengen besteht.

Ich stellte zunächst das Ogier'sche Schwefeloxychlorid nach der ersten (ergiebigsten) der von ihm angegebenen Methoden dar und analysirte dasselbe. Die Röhren, in denen gleiche Theile Einfach-Chlorschwefel und Sulfurylchlorid mehrere Stunden auf 250° erhitzt waren, ergaben beim Oeffnen starken Druck, indem heftig Schwefeldioxyd entwich. Die rubinrothe Flüssigkeit wurde zuerst im Vacuum, dann bei gewöhnlichem Druck destillirt und der bei 60° siedende Theil für sich aufgefangen. Die Ausbeute war nicht sehr gross, da ein erheblicher Theil höher siedete. Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $S_2OCl_4$. | Ber. S 28.8, | Cl 63.9. | |
| | Gef. » 29.2, 29.4, 29.9, 30.1, | » 64.1, 63.8, 63.5, 64.0. | |

Die Analysen stimmten also in der That annähernd auf die Formel $S_2OCl_4$. Um nun festzustellen, ob die Verbindung einheitlich oder ein Gemisch sei, destillirte ich das Oxychlorid zunächst noch einmal, und zwar so, dass die Hälfte überging, und die Hälfte zurückblieb. War die Verbindung einheitlich, so musste das Destillat

[1]) Compt. rend. 94, 446; Bull. soc. chim. [2] 37, 293.

[2]) Graham-Otto, Anorg. Chem. 4, 1474.

annähernd dieselbe Zusammensetzung haben wie der Rückstand. Um eine Zersetzung der Verbindung, die nach Ogier erst bei 100° zerfällt, völlig zu vermeiden, wurde die Destillation unter vermindertem Druck (bei 50 mm) ausgeführt.

Die Analyse des Destillats (von verschiedenen Versuchen) ergab:

$S_2OCl_4$. Ber. S 28.8, Cl 63.9.
Gef. » 30.6, 33.5, 29.4, » 65.9, 64.86, 65.2.

und die des Rückstandes:

$S_2OCl_4$. Ber. S 28.8, Cl 63.9.
Gef. » 33.4, 30.7, » 57.5, 41.1.

Daraus ergiebt sich, dass zwar das Destillat annähernd, jedoch durchaus nicht genau, der Formel $S_2OCl_4$ entspricht, dass aber der Rückstand erheblich chlorärmer geworden ist. Es verhält sich also das Chlorid wie ein Gemisch, das Zweifach-Chlorschwefel enthält, der bei der Destillation (wie ich mich überzeugte, auch unter vermindertem Druck) stets Chlor verliert.

Um weiter die Gegenwart des Zweifach-Chlorschwefels festzustellen und ebenso, um etwa vorhandenes Thionylchlorid und Sulfurylchlorid zu isoliren, wurde das Ogier'sche Chlorid unter Zusatz von Schwefel destillirt. Dieser müsste vorhandenen Zweifach-Chlorschwefel in den bei 138° siedenden Einfach-Chlorschwefel überführen, während Thionylchlorid und Sulfurylchlorid unverändert bleiben und bei 70—78° übergehen mussten.

Bei Ausführung des Versuchs wurde die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit durch die Einwirkung des Schwefels lichter und bei der Destillation ging zuerst bei 70—80° eine fast farblose Flüssigkeit, dann bei 137—138° gelber Einfach-Chlorschwefel über.

Da das erste Destillat sich mit Wasser unter Bildung von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Salzsäure zersetzte, so musste dasselbe unter den obwaltenden Verhältnissen ein Gemisch von Thionylchlorid und Sulfurylchlorid darstellen, das sich durch fractionirte Destillation nicht trennen lässt. Durch Zersetzen einer gewogenen Menge des Destillats durch Wasser und quantitative Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure konnte jedocht leicht der Procentgehalt des Destillats an Sulfurylchlorid bestimmt werden.

0.1466 g Sbst. gaben mit Wasser zersetzt 0.1888 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0259 g S oder 0.1092 g $SO_2Cl_2$ = 74.6 pCt.

100 g des Destillats enthielten danach

$SO_2Cl_2$ = 74.6
$SOCl_2$ = 25.4
100.0.

Dies entspricht einem molekularen Verhältniss von etwa 2 : 5 (genau 2.15 : 5.57).

Danach ist die Verbindung Ogier's in der That ein Gemisch von $SCl_2$, $SOCl_2$ und $SO_2Cl_2$. Dass eine Formel $S_2OCl_4$ sich in solche Gemenge auflösen lässt, zeigen die folgenden Gleichungen:

$$S_2OCl_4 = SCl_2 + SOCl_2.$$
$$2S_2OCl_4 = 3SCl_2 + SO_2Cl_2.$$

Für die gefundenen Verhältnisse von $SOCl_2 : SO_2Cl_2 = 2 : 5$ würde also folgendes Gemenge vorliegen:

$$2S_2OCl_4 = 2SCl_2 + 2SOCl_2$$
$$10S_2OCl_4 = 15SCl_2 + 5SO_2Cl_2$$
$$12S_2OCl_4 = 17SCl_2 + 2SOCl_2 + 5SO_2Cl_2.$$

Auch nach der zweiten von Ogier angegebenen Methode stellte ich das von ihm beschriebene Chlorid dar, indem ich ein Gemisch von Thionylchlorid und Zweifach-Chlorschwefel im zugeschmolzenen Rohr erhitzte.

$S_2OCl_4$. Ber. S 28.8, Cl 63.9.
Gef. » 30.6, » 56.4.

Die Verbindung enthielt also wesentlich weniger Chlor, als die nach der ersten Methode dargestellte. Gegen Schwefel verhielt sich dieselbe ganz ähnlich wie letztere. Der Gehalt an Sulfurylchlorid betrug (auf die Gesammtverbindung berechnet) 18.9 pCt.

Die Dampfdichtebestimmung des Ogier'schen Chlorides (nach der ersten Methode dargestellt) fand ich, nahezu übereinstimmend mit Ogier, zu 4.1, während die Formel $S_2OCl_4$ 7.65 fordert.

Nach den Resultaten dieser Untersuchung kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Ogier'sche Chlorid in der That ein Gemisch und keine chemische Verbindung darstellt.

Rostock, August 1898.

---

## 373. S. Gabriel und E. Leupold: Ueber Benzisothiazol.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das dem Benzothiazol, $C_6H_4<\overset{S}{\underset{N}{>}}CH$, isomere Benzisothiazol, $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{>}}S$, welches bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylcarbaminthiolesters, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . S . CO . NH_2$ [1]), sowie des *o*-Nitrobenzylmercaptans, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . SH$ [2]), auftritt, ist bisher noch wenig untersucht worden.

[1]) S. Gabriel und Th. Posner, diese Berichte 28, 1027.
[2]) S. Gabriel und R. Stelzner, diese Berichte 29, 162.

Wir haben zunächst sein Verhalten gegen Phenylhydrazin und Hydrazin einer Prüfung unterzogen.

*Benzisothiazol und Phenylhydrazin.*

Erhitzt man ein Gemisch von 2 g Benzisothiazol und 4 g Phenylhydrazin in einem Probirrohr zum Sieden, so macht sich bald eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak bemerkbar, und es entweichen Dämpfe, die mit leuchtender, russender Flamme brennen (Benzol). Nachdem man das sehr gelinde Sieden etwa 4 Stunden hat andauern lassen, erstarrt das bräunlich gewordene Product beim Erkalten zu einer krystallinischen Schmelze. Aus siedendem Alkohol oder kochendem Eisessig umkrystallisirt, liefert sie schwach gelbliche, rhombische Tafeln, die bei 218—220° unter Gasentwickelung schmelzen.

0.1909 g Sbst.: 0.5142 g $CO_2$, 0.1118 g $H_2O$.
0.1892 g Sbst.: 33.8 ccm N (28.5°, 762 mm).

$C_{13}H_{13}N_3$. Ber. C 73.94, H 6.16, N 19.91.
Gef. » 73.46, » 6.51, » 19.76.

Die Reaction schien also, indem das Phenylhydrazin gleichzeitig reducirend gewirkt, im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH\\ \cdot\\ N\end{matrix}\!>\!S + H_2N.NH.C_6H_5 + H_2 - H_2S$$
$$= C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH:N.NH.C_6H_5\\ NH_2\end{matrix} = C_{13}H_{13}N_3,$$

zum Phenylhydrazon des *o*-Amidobenzaldehyds geführt zu haben.

Wir stellten uns daher nach J. Eliasberg und P. Friedländer[1]) dies Hydrazon aus *o*-Amidobenzaldehyd her und fanden, dass es ebenfalls in schwach gelblichen, rhombischen Täfelchen aus Alkohol anschiesst, bei 215° zu sintern beginnt und bei 217.5—220° unter Gasentwickelung schmilzt. Die genannten Forscher geben den Schmp. 220° an.

Demnach liegt also *o*-Amidobenzaldehydphenylhydrazon vor und ist die Reaction im Sinne obiger Gleichung verlaufen.

*Benzisothiazol und Hydrazin.*

2 g Benzisothiazol werden im Kolben am Rückflusskühler mit 2 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt bald lebhaftes Aufschäumen ein; Schwefelammonium entweicht und der Kolbeninhalt erstarrt im Verlaufe von etwa 1 Stunde theilweise zu einer gelblichen krystallinischen Masse. Man fügt nun noch etwa 2 g Hydrazinhydrat hinzu und erhitzt noch mehrere (4) Stunden weiter.

[1]) Diese Berichte 25, 1752; vergl. auch R. Walther, Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 962.

Das gelbe bis gelb-rothe Product (1.5 g) wird mit Wasser gewaschen und in ca. 40 ccm siedendem Eisessig gelöst; die filtrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem gelben Krystallbrei, den man absaugt und aus siedendem Alkohol (ca. 125 ccm) umkrystallisirt. Die so gewonnenen, feinen, gelben Nädelchen (0.8 g) schmelzen bei 244—245° zu einer klaren Flüssigkeit, die langsam Gasblasen entwickelt.

0.1610 g Sbst.: 0.4144 g $CO_2$, 0.0903 g $H_2O$.

0.1674 g Sbst.: 35.2 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. C 70.59, H 5.88, N 23.52.
Gef. » 70.20, » 6.23, » 24.04.

Die Reaction ist also, indem das Hydrazin ähnlich dem Phenylhydrazin gleichzeitig reducirend gewirkt hat, wie folgt verlaufen:

$$2\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH\\ \cdot\\ N\end{matrix}\!>S + N_2H_4 + H_4 - 2\,H_2S$$
$$= C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH:N\,.\,N:CH\\ NH_2\qquad\quad H_2N\end{matrix}\!>C_6H_4 = C_{14}H_{14}N_4.$$

*o*-Amidobenzalazon.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, haben wir dies Azon in folgender Weise hergestellt.

Eine Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd, die nach P. Friedländer aus 3 g *o*-Nitrobenzaldehyd, 50 g Eisenvitriol und überschüssigem wässrigem Ammoniak durch Destillation erhalten worden war, wurde mit 1 g Hydrazinhydrat versetzt und am Kühler auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der gelben Lösung begannen bald Wolken feinnadliger, gelber Krystalle sich abzuscheiden, während die Flüssigkeit farblos wurde. Die nach einstündigem Erhitzen abfiltrirten Krystalle (0.3 g) stimmten im Aussehen völlig mit der Verbindung $C_{14}H_{14}N_4$ überein und schmolzen auch fast genau bei derselben Temperatur (243° unter langsamer Gasentwickelung), sodass also die oben gewählte Constitutionsformel zutrifft.

Das vorliegende Azon besitzt basische Natur; mit Salzsäure übergossen, färbt es sich zunächst rosenroth und geht dann in ein farbloses Krystallpulver über, welches beim Erhitzen in verdünnter Salzsäure sich löst. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei farbloser Nädelchen, die man absaugt und über Schwefelsäure trocknet. Mit Wasser übergossen, werden sie citronengelb unter Regenerirung des freien Azins. Die im Vacuum getrocknete Substanz erwies sich bei der Analyse als ein Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_4 . HCl$.

0.2237 g Sbst.: 0.1197 g AgCl.

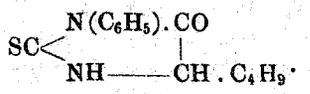
$C_{14}H_{15}N_4Cl$. Ber. Cl 12.93. Gef. Cl 13.24.

## 374. F. Röhmann: Zur Kenntniss der bei der Trypsinverdauung aus dem Caseïn entstehenden Producte. II.

[Aus dem chemischen Laboratorium des physiologischen Instituts zu Breslau.]

(Eingegangen am 12. August.)

Zur Abscheidung des Leucins aus dem Rohleucin [1]) erwies sich besonders geeignet die Ueberführung des Leucins in das Phenylthiohydantoïn:



Das Thiohydantoïn des Leucins wurde zuerst von Ossian Aschan [2]) erhalten, welcher die Thiohydantoïne verschiedener Amidosäuren durch Zusammenschmelzen mit Phenylsenföl darstellte.

Ich folgte im Wesentlichen einem später von W. Marckwald, M. Neumark und R. Stelzner [3]) angegebenen Verfahren.

8 g des trocknen, feingepulverten Rohleucins wurden mit 4 g gepulvertem Kalihydrat gemischt, mit wenig Wasser verrührt und alsbald mit 9 g in Alkohol gelöstem Phenylsenföl versetzt. Die Reaction, die sich durch starke Erwärmung zu erkennen giebt, wird durch Abkühlen gemässigt. Dann wird auf dem Wasserbade der überschüssige Alkohol abgedunstet und die Masse mit Wasser verdünnt. Etwa sich ausscheidendes Sulfocarbanilid wird abgesaugt und das Filtrat mit Aether geschüttelt. Nachdem der gelöste Aether auf dem Wasserbade entfernt worden ist, wird die wässrige Lösung mit Salzsäure übersättigt. Hierbei scheidet sich die unreine Thiohydantoïnsäure als harzige Masse ab, welche bis zum folgenden Tage stehen bleibt. Es erfolgt spontan die Umwandlung in das Thiohydantoïn. Das Harz wird mit Wasser gewaschen und unter Erwärmen in Alkohol gelöst. Beim Abkühlen erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei. Derselbe wird abgesaugt, mehrere Male aus Alkohol, zuletzt aus Essigester umkrystallisirt.

Das Leucinphenylthiohydantoïn bildet mehrere Millimeter lange, feine, vollkommen farblose Prismen, die sich beim Krystallisiren aus Alkohol radiär zu Kugeln gruppiren. Es schmilzt glatt bei 178° uncorr.

$C_{13}H_{16}N_2SO$.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 62.90, | H 6.45, | N 11.29, | S 12.90. |
| Gef. | » 62.51, 62.06, 62.48, | » 6.85, 6.69, 6.27, | » 11.36, 11.17, | » — 13.11. |

[1]) Diese Berichte 30, 1978. [2]) Diese Berichte 16, 1544; 17, 426.
[3]) Diese Berichte 24, 3278.

## 375. G. Schroeter: Ueber die Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. August.)

In der letzten Auflage von Richter-Anschütz, Lehrbuch der organischen Chemie (I. Band, Bonn 1897), findet sich bei dem Artikel: Methionsäure, Methylendisulfosäure $CH_2(SO_3H)_2$ (S. 216) als Privatmittheilung von mir folgender Passus: »Am bequemsten erhält man sie (die Methionsäure) durch Sättigen von rauchender Schwefelsäure mit Acetylen (aus Calciumcarbid); die Methionsäure entsteht dabei jedenfalls durch Zersetzung intermediär gebildeter Acetaldehydisulfosäure:

$$CH : CH \xrightarrow[H_2O]{2\,SO_3} OCH . CH(SO_3H)_2 \longrightarrow CH_2(SO_3H)_2 + CO,$$

neben einer anderen kohlenstoffreicheren Sulfosäure, von der sie durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryum-Salzes leicht getrennt werden kann«[1]). Da es sich hier um eines der gebräuchlichsten Lehrbücher handelt, ist es einigermaassen verwunderlich, dass W. Muthmann, der in dem letzten Heft dieser Berichte (S. 1880) »über die Bildung von Methandisulfosäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure« berichtet, von dieser meiner Mittheilung keine Kenntniss genommen zu haben scheint, indem sich der Inhalt seiner Abhandlung im Wesentlichen mit den oben angeführten, vor Jahresfrist von mir publicirten Thatsachen deckt. Von einer ausführlichen Mittheilung meiner Beobachtungen an anderer Stelle sah ich damals hauptsächlich deshalb ab, weil ich über die Natur der »kohlenstoffreicheren« Sulfosäuren, welche neben der Methionsäure entstanden, noch nicht im Klaren war. Seitdem habe ich jedoch die Reaction von Acetylen mit rauchender Schwefelsäure näher studirt. Man kann die Bildung der Methionsäure auf ein Minimum herabdrücken; als Hauptproducte erhält man dann Acetaldehyddisulfosäure oder Disulfoacetaldehyd, $OCH . CH(SO_3H)_2$, und Sulfate des letzteren, wie $(SO_4H)(OH)CH . CH(SO_3H)_2$, welche bei der Spaltung mit Salzsäure ebenfalls Acetaldehyddisulfosäure geben. Ich habe die Salze der Aldehyddisulfosäure, sowie Aldehydderivate derselben: Phenyl-

[1]) Diese Form der Mittheilung konnte um so eher gewählt werden, als das Lehrbuch von Richter-Anschütz in seinen in kurzen Fristen auf einander folgenden Auflagen eine Art Jahresbericht darstellt, welcher in systematischer Anordnung den Stand der Wissenschaft bis in die neueste Zeit wiedergiebt, eine Thatsache, die freilich — ich könnte hierfür eine Reihe von Beispielen anführen — von den Fachgenossen häufiger nicht genügend beachtet wurde.

hydrazon, Azin, Oxim untersucht. Die Kaliumbisulfitverbindung des aldehydisulfosauren Kaliums hat bereits Rathke[1]) auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von schwefligsaurem Kalium auf Chloral erhalten. Durch Kochen mit Alkalien werden die aldehyddisulfosauren Salze quantitativ gespalten in methionsaure und ameisensaure Salze:

$$CH : CH + O(SO_3H)_2 \rightarrow OCH.CH(SO_3H)_2 \rightarrow OCH(OH) + CH_2(SO_3H)_2.$$

Man kann daher auf diesem Wege aus Acetylen glatt Ameisensäure darstellen. Die nähere Beschreibung meiner Versuche erfolgt in einer ausführlicheren Abhandlung in Liebig's Annalen. Ich will nur noch bemerken, dass der erste, der sich mit der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure beschäftigte, Berthelot[2]) war, welcher angiebt, dass sich dabei eine Acetylenschwefelsäure bilde, die beim Schmelzen mit Alkali Phenol liefere. Ich kann diese Angaben Berthelot's, welche mich zur Aufnahme meiner Untersuchungen veranlassten, nicht bestätigen. Das Verfahren zur Darstellung der aldehyddisulfosauren Salze, welche physiologisch wirksam zu sein scheinen, sowie der Ameisensäure aus Acetylen ist zum Patent angemeldet.

Auf Grund dieser Mittheilungen glaube ich mich zu der Bitte an die Fachgenossen berechtigt, mir die weitere Verfolgung der Reactionsproducte der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure noch einige Zeit überlassen zu wollen.

---

### 376. G. Schroeter: Ueber Formhydroxamsäure.

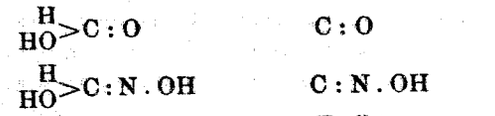
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. August.)

Gelegentlich seiner letzten Abhandlung »über das zweiwerthige Kohlenstoffatom« sagt J. U. Nef[3]), dass die Formhydroxamsäure, $\overset{HO}{H}\!>\!C : N.OH$, eine spontan bei 0° zerfallende Substanz sei. Ich weiss nicht, ob und welche experimentelle Grundlagen Nef für diese Angabe hat. Ich habe schon vor 5 Jahren gelegentlich einer Versuchsreihe über die Aldehydeigenschaften der Ameisensäure eine Methode gefunden, Formhydroxamsäure aus Ameisensäureester und Hydroxylamin mit fast quantitativer Ausbeute darzustellen. Ich habe damals

[1]) Ann. d. Chem. 161, 154. [2]) Ann. d. Chem. 154, 132.
[3]) Ann. d. Chem. 298, 212.

meine Beobachtungen, die ich nur brieflich Hrn. Prof. Hantzsch mittheilte [1]), nicht publicirt, da kurz vorher Miolati zum Schluss einer Mittheilung »über eine neue Bildungsweise der Hydroxamsäuren der Fettreihe« eine kurze Notiz [2]) über die Bildung von Formhydroxamsäure durch Kochen von wasserfreier Ameisensäure mit salzsaurem Hydroxylamin gebracht hatte. Seit jener Zeit ist keine Ergänzung dieser Notiz erfolgt. Die Formhydroxamsäure hat aber ein besonderes Interesse insofern erlangt, als sie bei Annahme der Nefschen Knallsäureformel zu letzterer Säure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Ameisensäure zum Kohlenoxyd:



Formhydroxamsäure. Knallsäure.

Ich habe daher neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Max Peschkes das Studium der Formhydroxamsäure und ihrer Abkömmlinge wieder aufgenommen. Zur Darstellung der Säure verfährt man folgendermaassen: Eine Lösung von reinem Hydroxylamin in Methylalkohol [3]) wird, nachdem man ihren Hydroxylamingehalt durch Titration mit Jodlösung und Magnesia bestimmt hat, mit der äquimolekularen Menge reinem Ameisensäureester gemengt und die Mischung einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols im Vacuum hinterbleibt dann reine Formhydroxamsäure in weissen, glänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen, welche bei 72 — 74° nach vorherigem Erweichen schmelzen.

0.4357 g Sbst.: 0.323 g $CO_2$, 0.2007 g $H_2O$.

$CNO_2H_3$. Ber. C 19.67, H 4.91, N 22.95.
Gef. » 20.03, » 5.11, » 22.70.

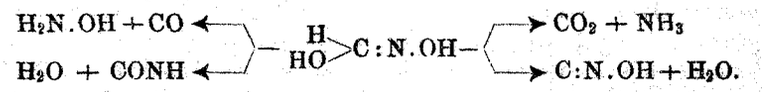
Einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes beginnt die Säure sich zu zersetzen; zwischen 80—90° wird die Zersetzung explosionsartig, sodass die Elementaranalysen mit Vorsicht ausgeführt werden müssen. Die Zersetzung geht auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich

[1]) Indessen ist späterhin eine kurze Mittheilung von mir über diesen Gegenstand in das Richter-Anschütz'sche Lehrbuch (8. Aufl. I., 8, 247) aufgenommen worden.

[2]) Diese Berichte 25, 701.

[3]) Man darf nicht von der Lösung ausgehen, welche man direct durch Umsetzung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Natriumalkoholat erhält, da solche Lösungen stets noch kochsalzhaltig sind, sondern man destillirt diese Lösungen im Vacuum und fängt etwa das letzte Drittel des Destillates, welches den grössten Theil des Hydroxylamins enthält, gesondert auf.

vor sich, jedoch hält sich die Säure im Exsiccator wochenlang unverändert. Ueber die Natur der Zersetzungsproducte, welche zum Theil aus Kohlensäure und Ammoniak bestehen, sind wir noch nicht ganz im Klaren; die Zersetzung kann entsprechend dem folgenden Schema eine sehr complexe sein:




Die Formhydroxamsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrigen Lösungen geben mit Eisenchlorid eine äusserst intensive Rothfärbung, welche die Anwesenheit der Säure auch in stärkster Verdünnung noch erkennen lässt. Durch ammoniakalische Kupfervitriollösung wird ein grünes Kupfersalz der Formhydroxamsäure, von der Formel $HC\begin{smallmatrix}=N.O\\-O-\end{smallmatrix}>Cu$ gefällt.

0.2777 g Sbst.: 0.1795 g $Cu_2S$.

$CNO_2HCu$. Ber. Cu 51.64. Gef. 51.57.

Um das Molekül der Formhydroxamsäure zu stabilisiren, haben wir zunächst versucht, Aether derselben darzustellen. Durch Condensation von $\alpha$-Benzylhydroxylamin mit Ameisenester hofften wir den Benzyläther zu gewinnen. Beim Erhitzen von Benzylhydroxylamin mit Ameisenester entstehen aber ganz andere Körper. Bei 150° im geschlossenen Rohr entsteht ein unter 15 mm Druck bei ca. 170° siedendes Oel, das einen Kohlenstoffgehalt von 70 pCt. und einen Wasserstoffgehalt von 6 pCt. aufweist. Diese Zahlen stimmen auf folgende Formel: $HC\begin{smallmatrix}=N.OC_7H_7\\-NH.OC_7H_7\end{smallmatrix}$. Eine solche Substanz würde den ersten Repräsentanten einer neuen Gruppe von Carbonsäureabkömmlingen der allgemeinen Formel $RC\begin{smallmatrix}=N.OH\\-NH.OH\end{smallmatrix}$ [1]) darstellen, die als Hydroxamoxime zu bezeichnen wären; die obige Substanz ist dann der Dibenzyläther des Formhydroxamoxims. Erhitzt man das Gemisch von Benzylhydroxylamin und Ameisenester auf nur wenig höhere Temperatur, etwa 160°, so entsteht ein anderer Körper, der ein unter 15 mm Druck bei ca. 188° siedendes Oel darstellt und ca. 78 pCt. Kohlenstoff enthält. Wir werden über diese Substanzen Näheres berichten, sobald wir sie in grösserer Menge dargestellt haben, was keinerlei Schwierigkeiten hat.

[1]) Vergl. Pinner, die Imidoäther, S. 88.

## 377. Robert Breuer: Ueber das freie Chitosamin.

[Aus Prof. J. Mauthner's chem. Labor. in der Allg. Poliklinik in Wien.]

(Eingegangen am 15. August.)

Trotz aller Mühe, welche auf das Studium des salzsauren Chitosamins (Glucosamins) bereits verwendet worden ist, sind die positiven Ergebnisse der Beschäftigung mit diesem Salz, eines chemisch wie physiologisch gleich interessanten, stickstoffhaltigen Kohlehydrates bis jetzt recht spärliche.

Zwar haben Tiemann[1]) und später E. Fischer und Tiemann[2]) in umfassenden Arbeiten die Säuren kennen gelehrt, welche bei der Oxydation des Chitosamins und der ihm zu Grunde liegenden Hexose entstehen; aber andererseits ist nicht nur dieser Zucker selbst, die Chitose, bis jetzt nur in Gestalt eines Syrups erhalten worden und seine Stellung im System der Zuckerarten eine durchaus unklare, sondern es ist auffallenderweise bis jetzt nicht einmal gelungen, aus dem schön krystallisirten Chitosaminchlorhydrat die freie Base in analysirbarer Form zu erhalten oder andere Salze derselben darzustellen, als eben das salzsaure und das bromwasserstoffsaure Salz, welche direct aus dem Chitin beim Erhitzen mit den betreffenden concentrirten Säuren abgespalten werden. — Von Derivaten des Chitosamins selbst ist mit Ausnahme der oben erwähnten Säuren eigentlich nur eine Anzahl von Benzoylverbindungen bekannt; das Phenylglucosazon, welches aus dem salzsauren Salz mittels essigsauren Phenylhydrazins erhalten werden kann, verdankt seine Entstehung wahrscheinlich bereits einer Umlagerung[3]). Als Derivat des salzsauren Salzes ist hier noch das Oxim des Chitosaminchlorhydrates zu erwähnen, welches vor einiger Zeit von Winterstein[4]) dargestellt wurde.

Im Folgenden wird das freie Chitosamin beschrieben, welches unter Anwendung eines Kunstgriffes leicht in sehr guter Ausbeute und krystallisirter Form aus dem Chlorhydrat erhalten werden kann. Auch ich bin zunächst in einer endlosen Reihe von Versuchen, die Salzsäure durch Silber- oder Quecksilber-Verbindungen, Aetz- und kohlensaure Alkalien, Ammoniak etc. abzuscheiden, zu nichts Anderem als mehr oder weniger farblosen Syrupen gelangt, die nicht krystallisirten und mit Salzsäure kein Chitosaminchlorhydrat regenerirten. Ich zweifle gleich Tiemann[5]) daran, dass diese Syrupe unzersetzte freie Base überhaupt enthalten haben (die Gründe hierfür siehe unten). Auch gelang es mir ebenso wie Tiemann auf keine Weise,

[1]) Diese Berichte 17, 246; 19, 1257; 27, 118.
[2]) Diese Berichte 27, 138. [3]) l. c. 2.
[4]) Diese Berichte 29, 1392. [5]) Diese Berichte 17, 241.

durch Umsetzung mit einem Salz irgend einer organischen oder anorganischen Säure aus dem salzsauren Chitosamin zu analysirbaren entsprechenden Chitosaminsalzen zu gelangen.

Dagegen führten schliesslich Versuche zum Ziele, welche bezweckten, in wasserfreier Lösung zu arbeiten. Da zu vermuthen war, dass das freie Chitosamin in Alkohol, Chloroform etc. unlöslich sein würde, musste, um es von dem entstehenden Chlorhydrat trennen zu können, zur Umsetzung eine Base benutzt werden, deren salzsaures Salz in einem dieser Lösungsmittel löslich ist. Hierzu eignet sich vortrefflich das Diäthylamin, dessen Chlorhydrat von Alkohol leicht und von Chloroform sehr leicht aufgenommen wird und daher durch Waschen mit diesen Lösungsmitteln unschwer entfernt werden kann.

Im Anschluss an die Beschreibung des freien Chitosamins soll dann zunächst über einige Salze desselben und eine Anzahl von Derivaten, welche daraus erhalten werden konnten, berichtet werden.

## Chitosamin.

Reines Chitosaminchlorhydrat wurde zunächst nach Tiemann's[1]) Vorschrift durch Lösen in ca. 80-procentigem Alkohol vom Gyps vollkommen befreit. Eine heisse, concentrirte, wässrige Lösung dieses reinen Präparates wurde unter Umrühren in die 10—15-fache Menge kalten, absoluten Alkohols gegossen; es erfolgt dann die Ausscheidung in Form feiner Krystallflitter; diese feine Vertheilung des salzsauren Salzes erleichtert die folgende Umsetzung mit Diäthylamin sehr wesentlich.

5 g in dieser Weise dargestellten trocknen Chlorhydrates wurden mit ca. 60 ccm käuflichen absoluten Alkohols übergossen, 2.5 g Diäthylamin (Kahlbaum) zugefügt und nun in verschlossener Flasche bei Zimmertemperatur 24 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit wurden Flüssigkeit und Niederschlag durch Absaugen getrennt, der letztere wurde nochmals in Alkohol suspendirt, neuerdings eine kleine Menge Diäthylamin und einige ccm Chloroform zugefügt und durch weitere 17 Stunden geschüttelt. Dann wurde wieder abgesaugt und der blendend weisse, pulvrige Niederschlag mit Alkohol, Chloroform und zuletzt mit Alkohol-Aether gründlich gewaschen.

Erwies sich dann etwa die Substanz als noch nicht vollkommen chlorfrei, so wurde die eben geschilderte Behandlung noch ein drittes Mal wiederholt.

Man erhält so die freie Base in Form eines äusserst feinen, lockeren, aus feinsten Nadeln bestehenden Pulvers, welches bei der Analyse ohne Weiteres befriedigende Zahlen liefert. Die Ausbeute

[1]) Diese Berichte 27, 118.

betrug ca. 90 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Für die Analyse aus siedendem Methylalkohol umkrystallisirt, lieferte es folgende Zahlen:

$C_6H_{13}NO_5$. Ber. C 40.22, H 7.26, N 7.82.
Gef. » 40.10, » 7.23, » 8.04.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefrierpunktsmethode im Beckmann'schen Apparat ergab bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel:

Wasser: 20.0 g — a) 0,0942 Substanz: Gefrierpunktsdepression 0.055°, b) 0.3085 Substanz: Depression 0.185°. Daraus ergiebt sich für a) M = 158, für b) M = 156. Berechnet ist M = 179.

Das Chitosamin löst sich ausserordentlich leicht in Wasser zu einer farblosen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit; es ist schwer löslich in kaltem und heissem Aethyl- und kaltem Methyl-Alkohol; in kochendem absolutem Methyalkohol löst es sich und zwar in ca. 38 Theilen desselben; es lässt sich aus diesem Lösungsmittel, allerdings unter ziemlich grossen Verlusten, umkrystallisiren und wird dann in Gestalt schöner, bis $1^1/_2$ mm langer, farbloser Nädelchen erhalten. In Chloroform, Aether etc. ist es unlöslich.

Im Capillarröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei 105° und schmilzt unter schwacher Braunfärbung und Zeretzung bei 110°.

Specifisches Drehungsvermögen. I. 0.2508 g Substanz, in 25 ccm Wasser gelöst, drehten im 2 dm-Rohre bei Natriumlicht unmittelbar nach der Lösung um $\alpha = 0.976°$ nach rechts; nach zwei Tagen war $\alpha = +1.010°$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +48.64$ (resp. 50.39). II. 0.7455 Substanz, in 20 ccm Wasser gelöst: $\alpha$ unmittelbar nach der Lösung $= +3.51°$, nach 18 Stunden $= +3.64°$. Daraus ergiebt sich $[\alpha]_D = +47.08$ (resp. 48.83). — Es scheint demnach, dass das spec. Drehungsvermögen bei stärkerer Concentration etwas geringer ist.

Ob die geringe Zunahme des Drehungsvermögens, welche in beiden Fällen bei fortgesetzter Beobachtung eintrat, auf Multirotation oder auf beginnende Zersetzung zurückzuführen ist, lässt sich wohl nicht mit Sicherheit entscheiden. — Einer über 48 Stunden hinaus ausgedehnten Beobachtung wurde durch starke Dunkelfärbung der Lösung eine Grenze gesetzt.

Vollkommen trocken (über Schwefelsäure) aufbewahrt, hält sich das Chitosamin monatelang unverändert. Aber schon in verschlossenen Gläsern gehalten, färbt es sich nach kurzer Zeit gelblich und ist nach mehreren Wochen zu einer intensiv braun gefärbten, krümeligen Masse umgewandelt. Noch schneller vollzieht sich diese Veränderung beim freien Liegen an der Luft. In wässriger Lösung vollends erfolgt die Zersetzung ungemein rasch, und zwar tritt hierbei Abspaltung von Ammoniak ein. Wenn eine frisch bereitete, wässrige Chitosamin-

lösung unter eine Glocke über verdünnte Salzsäure gestellt wird, so ist in letzterer nach einigen Tagen mit aller Sicherheit Ammoniak nachzuweisen. Erwärmen beschleunigt diese Ammoniakabspaltung sehr wesentlich. Einstündiges Kochen genügte in einem Versuch, um so 10 pCt. des in der verwendeten Chitosaminmenge enthaltenen Stickstoffs abzuspalten. — Dass die Zersetzung, welche die Base unter dem Einfluss des Wassers erleidet, aber eine noch viel vollständigere ist, als sie in den eben erwähnten Versuchen zum Ausdruck gelangt, geht daraus hervor, dass Chitosamin, welches durch einige Zeit in Wasser gelöst war, die Fähigkeit verliert, die eminent krystallisationsfähigen Halogensalze, vor Allem das Chlorhydrat, zu regeneriren.

Versetzt man eine frisch bereitete, wässrige Chitosaminlösung mit Salzsäure und dampft ein oder fällt mit Alkohol, so erhält man vollkommen reines Chlorhydrat in den charakteristischen schönen Krystallen.

Bleibt hingegen die Lösung ca. 24 Stunden stehen oder wird sie durch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, so ist nach dem Versetzen mit Salzsäure durch Alkohol keine krystallisirte Fällung mehr zu erhalten, und beim Eindampfen hinterbleibt eine tief braunschwarz gefärbte, humusartige, schmierige Masse.

Diese ausserordentliche Empfindlichkeit gegen Wasser ist wohl auch der Grund, warum alle früheren Versuche, das Chitosamin darzustellen (bei denen durchweg mit wässrigen Lösungen gearbeitet wurde), scheiterten, während die oben beschriebene Methode, welche unter Ausschluss von Wasser zu arbeiten gestattet, zum Ziele führt[1]). Wie bereits erwähnt, hatte Tiemann zweifellos Recht mit der Vermuthung, dass die von Anderen und ihm selbst erhaltenen Syrupe, welche Chitosamin enthalten sollten, unveränderte freie Base überhaupt nicht oder doch nur mehr in äusserst geringer Menge enthielten.

Mit der leichten Zersetzlichkeit hängt wohl auch die ausserordentlich stark reducirende Wirkung des freien Chitosamins zusammen. Es reducirt alkalische und auch neutrale Lösungen von Salzen der Schwermetalle selbst in der Kälte nach kurzer Zeit.

Die Fällungsreactionen der Base (mit Bleisalzen, mit alkoholischem Kali etc.) sind bereits von dem Studium des Chlorhydrats her bekannt.

---

[1]) Ein analoges Verfahren dürfte vielleicht auch die Darstellung anderer Basen ermöglichen, welche wegen ihrer ausserordentlichen Zersetzlichkeit bisher nur in Form ihrer Salze erhalten werden konnten, z. B. die des Amidoacetaldehyds. Ueber die weitgehende Aehnlichkeit im Verhalten dieses einfachsten Amidoaldehyds und des Chitosamins vergl. E. Fischer, diese Berichte **26**, 95.

Erwähnt sei noch, dass beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin Phenylglucosazon gebildet wird, offenbar unter derselben stereochemischen Umlagerung, welche Fischer und Tiemann bezüglich des analogen Verhaltens des salzsauren Salzes wahrscheinlich gemacht haben.

### Salze.

Chlorhydrat. Dass dasselbe aus einer frisch bereiteten wässrigen Lösung der Base zurückgewonnen werden kann, wurde bereits oben erwähnt.

Das Bromhydrat erhält man vollkommen rein beim Versetzen einer methylalkoholischen Lösung der freien Base mit starker Bromwasserstoffsäure. Es gleicht in Krystallform und allen übrigen Eigenschaften vollkommen dem Salz, welches Tiemann direct aus dem Chitin durch Behandeln mit heisser, concentrirter Bromwasserstoffsäure erhalten hat. Eine Brombestimmung ergab:

$C_6H_{14}NO_5Br$. Ber. Br 30.70. Gef. Br 30.49.

Das Jodhydrat wird in analoger Weise erhalten, wenn methylalkoholische Chitosaminlösung mit starker Jodwasserstoffsäure und hierauf mit Aether versetzt wird. Es scheidet sich hierbei in schönen, farblosen Plättchen aus; dieselben sind in Wasser sowie in absolutem Methyl- und Aethyl-Alkohol löslich. Beim langsamen Verdunsten einer wässrigen oder alkoholischen Lösung über Schwefelsäure kann das Salz in prachtvollen, grossen, glasglänzenden Platten erhalten werden. Es bräunt sich, im Capillarröhrchen erhitzt, über 135° und zersetzt sich bei ca. 165° ohne scharfen Schmelzpunkt unter Abscheidung schwarzer, theeriger Producte.

$C_6H_{14}NO_5J$. Ber. J 41.28. Gef. J 40.91.

Ein Sulfat konnte in analoger Weise krystallisirt erhalten werden.

Oxalat. Versetzt man eine frisch bereitete Lösung des Chitosamins in möglichst wenig Wasser mit einem kleinen Ueberschuss einer absolut-alkoholischen Oxalsäurelösung und hierauf mit Alkohol und Aether, so fällt das neutrale Oxalat zunächst als Oel aus, welches beim Reiben mit dem Glasstab alsbald krystallinisch erstarrt und durch nochmaliges Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether in Gestalt feinster Nadeln rein erhalten werden kann. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt es sich zwischen 145° und 150° zu bräunen und schmilzt bei ca. 153° unter starker Zersetzung.

Es löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, Aether etc.

$C_{14}H_{28}N_2O_{14}$ (neutr. Oxalat). Ber. C 37.50, H 6.25, N 6.25.
Gef. » 37.27, » 6.06, » 6.39.

In analoger Weise konnte ein Citrat und ein Tartrat erhalten werden.

Ein krystallisirtes Acetat darzustellen ist mir bisher nicht gelungen.

### Derivate.

Monoacetylchitosamin. Versetzt man eine eben erkaltete concentrirte Lösung von Chitosamin in absolutem Methylalkohol mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit absolutem Aether, so lange sich die entstehende Trübung beim Umschütteln löst, so krystallisirt die genannte Verbindung binnen 24 Stunden in schönen, farblosen, zu Gruppen vereinigten, bis 3 mm langen, dicken Nadeln aus. Dieselben wurden aus siedendem, absolutem Methylalkohol umkrystallisirt.

$C_8H_{15}NO_6$. Ber. C 43.44, H 6.78, N 6.34.
Gef. » 43.19, » 6.97, » 6.79.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und in kochendem Methylalkohol; sie bräunt sich beim Erhitzen über 150°; bei ca. 190° zersetzt sie sich ohne scharfen Schmelzpunkt.

Oxim. 4.6 g salzsaures Hydroxylamin wurden in 25 ccm absoluten Methylalkohols heiss gelöst und hierzu eine Lösung von 1.5 g Natrium in 20 ccm absoluten Methylalkohols gefügt. Nach dem Erkalten und Absaugen vom Chlornatrium wurde die absolut-alkoholische Hydroxylaminlösung mit weiteren 20 ccm absoluten Methylalkohols verdünnt, auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und portionenweise 6 g reines Chitosamin eingetragen. Die schwach gelblich gefärbte Lösung wurde mit einigen Tropfen absoluten Aethers versetzt und schied bis zum nächsten Tage harte, prismatische Krystalle des Oxims aus.

$C_6H_{14}N_2O_5$. Ber. C 37.11, H 7.22, N 14.43.
Gef. » 36.94, » 6.82, » 14.23.

Die Verbindung lässt sich aus absolutem Methylalkohol leicht umkrystallisiren; sie bräunt sich beim Erhitzen im Röhrchen etwas unter 100° und schmilzt nicht ganz scharf bei 127°. — Sie giebt die Reactionen der übrigen Oxime der Zuckerarten (löst frischgefälltes Kupferoxydhydrat mit rothvioletter Farbe, spaltet beim Erhitzen mit starker Lauge Cyanalkali ab etc.).

Eine mit der eben beschriebenen identische Verbindung konnte erhalten werden, wenn das Oxim des salzsauren Chitosamins, welches nach der Angabe von Winterstein[1]) dargestellt worden war, in feinkrystallisirter Form in Alkohol suspendirt mit Diäthylamin be-

[1]) Diese Berichte 29, 1392.

handelt wurde, wie oben für die Darstellung der freien Base aus dem Chlorhydrat angegeben ist. Die beiden Präparate stimmten in Löslichkeit, Schmelzpunkt etc. vollkommen überein.

Diphenylhydrazon. Diese Verbindung aus der freien Base in krystallisirter Form darzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Dagegen kann sie aus dem Chitosaminchlorhydrat bei genauer Einhaltung folgender Vorschrift gewonnen werden.

Reines, salzsaures Chitosamin wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die genau äquivalente Menge absolut-äthylalkoholischer Kalilauge zugesetzt und hierauf durch eine halbe Stunde trockne Kohlensäure eingeleitet und etwas geglühte Pottasche zugefügt. Die alkoholische Lösung wurde von der dicken, wässrigen Pottasche- und Chlorkalium-Lauge abgegossen und mit einer der verwendeten Menge Chitosamin gleichen Gewichtsmenge Diphenylhydrazin versetzt. Nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Petroläther überschichtet und im Laufe einiger Stunden krystallisirte nun an der Grenze der beiden Flüssigkeitsschichten das Diphenylhydrazon in schönen, langen, farblosen Nadeln aus. Dieselben wurden durch Absaugen isolirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und, da sie aus keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung umkrystallisirt werden konnten, ohne Weiteres analysirt.

$C_{18}H_{23}N_3O_4$. Ber. C 62.61, H 6.66, N 12.17.
Gef. » 62.18, » 6.53, » 12.00.

Die Verbindung löst sich in warmem Wasser unter Zersetzung; aus verdünntem Alkohol konnte sie gleichfalls nicht umkrystallisirt werden. In absolutem Alkohol, Aether, Chloroform etc. ist sie unlöslich. Beim Erhitzen bräunte sie sich über 140° und schmolz unter Zersetzung bei 162°.

Semicarbazon[1]). Semicarbazidchlorhydrat (Kahlbaum) wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Natrium in absolut äthylalkoholischer Lösung versetzt. Nach dem

[1]) Das Semicarbazon des Traubenzuckers, das, soviel ich sehen kann, noch nicht beschrieben worden ist, wurde bei einem Vorversuch zur Darstellung der entsprechenden Chitosaminverbindung erhalten. In eine, wie oben beschrieben aus Semicarbazidchlorhydrat und Natriumäthylat bereitete, alkoholische Lösung von freiem Semicarbazid wurde unter Erwärmen die berechnete Menge reiner Glucose portionenweise eingetragen, mit etwas Aether versetzt und erkalten gelassen. Die Verbindung krystallisirte dann in schönen farblosen Nadeln aus, die aus absolutem Methylalkohol umkrystallisirt wurden und bei 175° unter Zersetzung schmolzen.

$C_7H_{15}N_3O_6$. Ber. C 35.44, H 6.33, N 17.72.
Gef. » 35.57, » 6.46, » 17.79.

Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesaugt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen. In die Lösung von freiem Semicarbazid wurde unter Erhitzen auf dem Wasserbad etwa $^3/_4$ der äquivalenten Menge Chitosaminchlorhydrat eingetragen und soviel Wasser zugefügt, dass sich Alles löste. Die Lösung blieb 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann im Vacuum bei ca. 50° eingeengt. Der erhaltene Syrup erstarrte beim Stehen über Schwefelsäure nach mehreren Tagen krystallinisch. Aufstreichen auf Thonplatten und Umkrystallisiren aus ca. 90-procentigem Alkohol liefert das Semicarbazon des Chitosaminchlorhydrates in feinen farblosen Nadeln; dasselbe löst sich leicht in Wasser, nicht in absolutem Methyl- und Aethyl-Alkohol; beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt es bei 140° sich zu färben und zersetzt sich zwischen 160 und 170° ohne scharfen Schmelzpunkt.

$C_7H_{17}N_4O_5Cl$. Ber. N 20.56, Cl 12.96.
Gef. » 21,04, » 12.51.

Durch Behandeln mit Diäthylamin konnte aus der eben beschriebenen Verbindung, in analoger Weise wie das freie Chitosamin aus seinem Chlorhydrat, das Semicarbazon des freien Chitosamins dargestellt werden, nur ist hier Digestion des feingepulverten salzsauren Salzes mit der alkoholischen Diäthylaminlösung in der Wärme erforderlich. Die Verbindung lässt sich gleichfalls aus starkem Alkohol umkrystallisiren und wurde ebenfalls in kleinen, farblosen, zu Gruppen vereinigten Nadeln erhalten. Sie schmilzt unter starker Zersetzung bei 165°.

$C_7H_{16}N_4O_5$. Ber. N 23.73. Gef. N 24.06.

Alle drei beschriebenen Semicarbazone geben beim Erhitzen der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd alsbald eine Ausscheidung von Benzalsemicarbazon.

Ich bin gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, an der Hand der oben geschilderten Erfahrungen über das Chitosamin und mit Hülfe der beschriebenen neuen Verbindungen zur Chitose zu gelangen und von dem Oxim der freien Base aus den Abbau des Chitosamins zu erreichen.

**378. Walther Löb: Elektrosynthese gemischter Azokörper.**

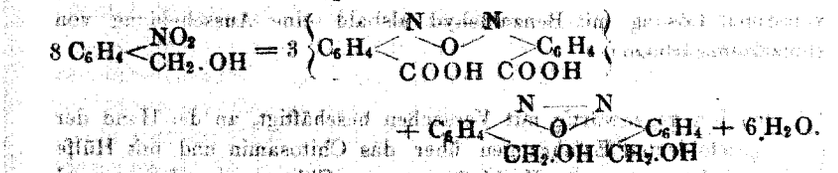
[Vorläufige Mittheilung[1].]

(Eingegangen am 5. August.)

Die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper zu den entsprechenden Azoverbindungen ist bisher nur selten Gegenstand von Untersuchungen geworden. Einige Arbeiten von Kendall[2] Elbs[3] und Häussermann[4] beschäftigen sich mit der Bildung von Azobenzol in alkalischer Lösung. Ferner machte ich vor längerer Zeit[5] Mittheilung über die Darstellung von *m*- und *p*-Azobenzoësäure aus den entsprechenden Nitrokörpern, stiess aber bereits bei der *o*-Säure, sowie bei den Nitrophenolen auf Schwierigkeiten, da es bei den letztgenannten Körpern nicht gelang, die Azophase während der Reduction festzuhalten.

Sodann hatten Kauffmann und Hof[6] bei der elektrolytischen Reduction des *m*-Nitrobenzaldehydes den *m*-Azobenzylalkohol in geringer Menge neben der *m*-Azobenzoësäure, dem Hauptproduct, erhalten. Eine zufällige Wiederholung dieses Versuches gab die Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung.

Der *m*-Nitrobenzaldehyd liefert bei der Behandlung mit Alkalien ein Molekül *m*-Nitrobenzylalkohol und ein Molekül *m*-Nitrobenzoësäure. Es müssten demnach bei glatter elektrolytischer Reduction in gleichen Theilen *m*-Azobenzylalkohol und *m*-Azobenzoësäure sich bilden. Die Ausbeute an ersterem ist aber immer verschwindend klein, die an Säure sehr gross, ein Verhalten, welches Kauffmann und Hof aus der Unbeständigkeit des *m*-Nitrobenzylalkoholes in Alkalien zu erklären suchen. Der Alkohol zerfällt nämlich beim Kochen mit Alkalien nach der Gleichung:



Nach diesem Vorgang bilden sich auf 1 Molekül Azoxybenzylalkohol stets 3 Moleküle Azoxybenzoësäure, die bei der elektrolyti-

[1] Eine ausführliche Wiedergabe meiner Untersuchungen über die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper wird in der nächsten Zeit an anderer Stelle erfolgen.

[2] D. R.-P. 21181.

[3] Journ. f. prakt. Chem. 43, 39.

[4] Chemiker-Zeitung 17, 129, 209.

[5] Zeitschr. f. Elektrochemie 1895/96, 532.

[6] Chemiker-Zeitung 20.

schen Reduction entsprechende Mengen Azobenzylalkohol und Azobenzoësäure liefern; ausserdem geht die durch Spaltung des Aldehydes direct gewonnene *m*-Nitrobenzoësäure glatt in Azobenzoësäure über, sodass das Mengenverhältniss der bei der Elektrolyse auftretenden Endproducte seine einfache und ausreichende Erklärung findet.

Die Verfasser haben genaue Versuchsbedingungen nicht angegeben. Bei der Wiederholung des Versuches fiel mir bei dem Lösungsprocess auf, dass der in Alkalien schwer lösliche Azoxybenzylalkohol bei vorsichtigem Arbeiten sich nicht bildet und ebenso wenig bei der Elektrolyse intermediär aufzutreten scheint. Nichtsdestoweniger war das Resultat insofern das gleiche, als die Ausbeute an *m*-Azobenzylalkohol eine äusserst geringe war.

Bei der Untersuchung der gebildeten Azosäure konnte ich aber bald constatiren, dass dieselbe nur zum kleinsten Theile aus *m*-Azobenzoësäure bestand, zum grössten Theile hingegen aus einem gemischten Azokörper, dem die Formel:

$$COOH . C_6H_4 . N : N . C_6H_4 . CH_2 . OH$$

zukommt.

Aus dieser Beobachtung ergiebt sich die Idee der folgenden Arbeit von selbst.

Dieselbe besteht in der gemeinsamen Reduction der Componenten der gemischten Azokörper in Form ihrer Nitroverbindungen, welche in geeigneter, alkalischer Lösung in äquimolekularen Mengenverhältnissen der kathodischen Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt werden. Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme und liessen bald über die Anwendungsfähigkeit des Verfahrens ein ungefähres Bild gewinnen.

Da bei der Wahl richtiger Reductionsbedingungen die Stellung von Substituenten sich als belanglos erwies, wurde es möglich, beliebig substituirte Azokörper zu gewinnen, während man bekanntlich nach dem Griess'schen Verfahren nur zu para- oder ortho-substituirten Azokörpern mit Amido- oder Hydroxyl-Gruppen gelangen kann.

Als Mangel der elektrolytischen Methode will ich aber gleich hervorheben, dass es mir überhaupt nicht gelungen ist, Nitrophenole elektrolytisch zu Azophenolen zu reduciren, sodass die aus der erwähnten Körperklasse sich ableitenden Oxyazokörper vorläufig elektrolytisch nicht darstellbar sind.

Die weiter unten angeführten Resultate lassen erkennen, wie weit das Verfahren bis jetzt durchgearbeitet ist; die einzelnen Versuchsbedingungen wechseln von Fall zu Fall.

Dass dieses directe Reductionsverfahren auf elektrolytischem Wege sich einfach und glatt zu gestalten vermag, während es bei rein chemischen Processen recht schwierig oder überhaupt nicht ausführbar ist, geht aus den bei den elektrolytischen Versuchen maass-

gehenden Gesichtspunkten hervor, welche ich in einer kleinen Arbeit in der Chemikerzeitung[1]) vor kurzer Zeit zusammengestellt habe. Ich greife hier nur das für die vorliegende Frage Bedeutsame heraus. Zunächst gestattet das Arbeiten mit dem elektrischen Strome eine Reaction zu localisiren. Diese Eigenthümlichkeit, welche bei keiner Form des rein chemischen Operirens wiederkehrt, ermöglicht eine ganz genaue Controlle des Reactionsraumes. Da ausserdem durch die Intensität des Stromes die Concentration der reagirenden Agentien numerisch geregelt und leicht constant zu erhalten ist, so ist man bei elektrolytischen Arbeiten in der Lage, innerhalb eines bestimmten kleinen Raumes unter unveränderlichen Bedingungen nach und nach die ganze Reaction sich abspielen zu lassen.

Bei den äquimolekularen Lösungsverhältnissen, welche bei der Elektrosynthese der gemischten Azokörper erforderlich sind und von deren Constanz auch bei weiter vorschreitender Reaction die gute Ausbeute des Endproductes abhängt, ist es mithin von Bedeutung im Concentrationsraum selbst, die Gleichheit der Bedingungen stets zu erhalten.

Diese Anforderung ist bei der vorliegenden Aufgabe nun leicht erfüllbar, weil bei Wahl der richtigen Stromverhältnisse, des zweckmässigen Elektrodenmaterials u. s. w. auch bei Anreicherung der Lösung an Alkali die Reduction nicht weiter, als bis zum Azokörper geht. Durch den Zusammenschluss zweier Componenten der Nitroverbindungen zum gemischten Azokörper findet nun eine Störung des äquimolekularen Gleichgewichtes überhaupt nicht statt.

In kleinem Maassstabe genügt die Diffusion in der Lösung selbst,

der Wirkung nahe gleich sich zeigten. Die Wahl des einen oder anderen Alkalis wurde nach Maassgabe der Löslichkeitsverhältnisse der betreffenden Nitrokörper bestimmt.

Als erste experimentelle Aufgabe galt es nun, die Bedingungen zur Erzeugung des Azokörpers für eine Reihe einzelner Nitrokörper festzustellen, bevor die Darstellung der gemischten Azokörper versucht wurde.

Für die Nitrobenzoësäuren war diese Untersuchung ebenso wie für das Nitrobenzol durchgeführt. Es schloss sich hieran an die Reduction der Nitrotoluole, der Nitraniline, der Nitrotoluidine und von Sulfosäuren aromatischer Nitrokörper.

Die hierbei erhaltenen Verbindungen sind zum grössten Theile bereits bekannt.

Bei der Darstellung der gemischten Azokörper lieferte zunächst der *m*-Nitrobenzaldehyd den

*m*-*m*-Azobenzoësäurebenzylalkohol,

*m*-COOH . $C_6H_4$ . N : N . $C_6H_4$ . $CH_2$ . OH.

Gelbe Blättchen aus absolutem Alkohol. Schmp. 182—183°; leicht löslich in Aether, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Die Azo-*p*-toluol-*m*-benzoësäure,

*p*-$CH_3$ . $C_6H_3$ . N : N . $C_6H_4$ . COOH-*m*,

wird aus *p*-Nitrotoluol und *m*-Nitrobenzoësäure als eine in Aether und Alkohol leicht lösliche, in Wasser unlösliche, aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmp. 192° erhalten.

Die *m*-*m*-Sulfo-azobenzoësäure,

*m*-$SO_3H$ . $C_6H_4$ . N : N $C_6H_4$ . COOH-*m*,

aus Nitrobenzolsulfosäure und Nitrobenzoësäure gewonnen, bildet aus Alkohol gelbe, undeutliche Blättchen, die, ohne zu schmelzen, auf dem Platinblech unter Verkohlung sich zersetzen.

Die Eigenschaften der Säure liegen in der Mitte zwischen *m*-Azobenzoësäure und *m*-Azobenzolsulfonsäure. Sie ist mit gelber Farbe sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Unterschied von *m*-Azobenzoësäure), unlöslich hingegen in Aether (Unterschied von *m*-Azobenzolsulfonsäure).

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die beim Kochen gelbroth wird. Die Salze sind fast alle gelb gefärbt und, mit Ausnahme des Bleisalzes, in kaltem Wasser leicht löslich.

Azo-*p*-amidobenzol-*m*-benzoësäure,

*p*-$NH_2$ . $C_6H_4$ . N : N . $C_6H_4$ . COOH-*m*,

gewinnt man aus *p*-Nitranilin und *m*-Nitrobenzoësäure in schwach rothgelb gefärbten Nadeln. Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwer

n heissem Wasser, unlöslich in Aether. Ihre Salze sind intensiv gelb gefärbt.

Wählt man als einen der Componenten die *p*-Nitranilinsulfosäure neben *m*-Nitrobenzoësäure, so resultirt die

**Azo-*p*-amidosulfo-*m*-benzoësäure,**

$$p\text{-}NH_2.(SO_3H).C_6H_3.N:N.C_6H_4.COOH,$$

in Form gelbrother Krystalle, die in Wasser mit gelbrother, bei Zusatz von Säuren blutroth werdender Farbe, in Alkohol mit gelblicher, in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich sind.

Der Umschlag der Farbe bei Alkali- und Säure-Zusatz ist ein vollständig scharfer. In Aether ist die Säure unlöslich.

Eine **Azo-*p*-Dimethylamidobenzol-*m*-benzoësäure,**

$$p\text{-}(CH_3)_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.COOH\text{-}m,$$

ist bereits von Griess[1]) dargestellt worden; man erhält sie mit allen ihren Eigenschaften durch die Elektrolyse von *m*-Nitrobenzoësäure und *p*-Nitrodimethylanilin, welch' letzteres nach der Vorschrift von Weber[2]) durch Lösung von Dimethylanilin in der zehnfachen Menge Eisessig und Zusatz der berechneten Menge reiner concentrirter Salpetersäure dargestellt wurde.

Um eine gemischte Azoverbindung von Kohlenwasserstoffen anzuführen, sei erwähnt, dass aus Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol das bereits von Jacobson[3]) aus *o*-Toluidin und Nitrobenzol unter dem Einfluss des festen Aetzalkalis dargestellte **Azo-*o*-toluolbenzol (*o*-Methylazobenzol)** gewonnen wird, welches aus dem Reactionsproduct durch directe Destillation im Vacuum (Sdp. 185—188° bei 28 mm) als rothes, nicht erstarrendes Oel isolirt wird.

Bezüglich der Ausbeuten und näheren Versuchsbedingungen in den einzelnen Fällen sei auf die Eingangs erwähnte, ausführliche Abhandlung hingewiesen.

Bonn, August 1898.

[1]) Diese Berichte 10, 527. [3]) Diese Berichte 10, 761.
[2]) Diese Berichte 28, 2544.

## 379. J. H. van't Hoff und Wolf Müller: Ueber die racemische Umwandlung des Rubidiumracemats.

(Eingegangen am 13. August.)

H. Traube[1]) erhielt vor Kurzem ein mit 2 Molekülen Krystallwasser im monoklinen System krystallisirendes Rubidiumracemat, das sich bei tief gehaltener Temperatur abschied, und stellte fest, dass die von Wyrouboff[2]) aus derselben Lösung erhaltene, anhydrische Form als Zwillingsbildung der beiden Rubidiumtartrate anzusehen sei, während die von ihm erhaltene Form das eigentliche Racemat darstelle. Es lag hier die Andeutung einer racemischen Umwandlung nach Art der von van't Hoff und seinen Schülern[3]) bearbeiteten Fälle vor. Mit gütiger Erlaubniss des Hrn. Prof. Traube unternahmen wir es, diesen Fall näher zu prüfen.

### A. Feststellung der Umwandlungstemperatur.

Die Beobachtung von Hrn. Traube lässt eine Umwandlung voraussehen, die nach folgendem Schema verläuft:

$$(Rb_2C_4O_6H_4)_2\,4H_2O \rightleftharpoons Rb_2C_4O_6H_4 + Rb_2C_4O_6H_4 + 4H_2O.$$

Es musste also die Umwandlung von einer partiellen Schmelzung begleitet sein. Deshalb wurden Schmelzversuche an kleinen einzelnen Krystallen in folgender Weise gemacht: Ein klarer Krystall wurde zwischen zwei Glasstäbchen in ein Rohr eingeschmolzen. Auf dieselbe Weise wurde ein anderer Krystall, der sich nicht umwandeln konnte, z. B. ein Gypsblättchen eingeschmolzen. Die beiden Röhrchen wurden nun in verticaler Stellung langsam in einem Wasserbad erhitzt. Es zeigte sich dabei am Herabgleiten des oberen Glasstäbchens, das anfangs durch den Krystall in bestimmter Höhe festgehalten wurde, dass die partielle Schmelzung zwischen 40 und 50° eintrat und unterhalb 40° auch bei stundenlangem Constanthalten der Temperatur nicht zu erreichen war.

Auf Grund dieser Thatsache wurde jetzt ein dilatometrischer Versuch[4]) angestellt, der jedoch ergab, dass die die Umwandlung begleitende Volumänderung sehr gering war und somit das Dilatometer zur genauen Feststellung der Umwandlungstemperatur nicht geeignet war.

---

[1]) H. Traube, Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geol., Beil. Bd. X, 795.

[2]) Wyrouboff, Bull. de la soc. min. de Fr. 10, 58.

[3]) van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1897, 80—91; Kenrick, diese Berichte 30, 1749ff.; van't Hoff und Dawson, diese Berichte 31, 528ff.

[4]) Siehe »Bildung und Spaltung«, pg. 36, 82.

Es wurde nun versucht, die Umwandlungstemperatur auf anderem Wege zu bestimmen, und zwar wurde — zum ersten Mal bei einer racemischen Spaltung — das Thermometer[1]) in Anwendung gebracht. Um einen Anhalt über die Anwendbarkeit zu gewinnen, wurde in einem kleinen Röhrchen mit 3—5 g Substanz und einem in halbe Grade getheilten Thermometer ein Vorversuch angestellt. Die Substanz wurde durch längeres Erhitzen auf 60° vollständig umgewandelt, dann unter Umrühren mit dem Thermometer erkalten gelassen, bei 30° mit einem racemischen Krystall eingeimpft und der Temperaturanstieg beobachtet. Immer bei der höchsten beobachteten Temperatur wurde von Neuem eingeimpft und so die Umwandlungstemperatur von 39.5° (uncorr.) beobachtet. Zur genauen Feststellung der Umwandlungstemperatur wurde eine andere Anordnung gewählt. Zunächst wurde mit mehr Substanz gearbeitet, und vor Allem kam ein in $^1/_{100}$ Grade getheiltes Beckmann-Thermometer zur Verwendung. Die Versuche wurden mit einer Menge von 23.5 g Substanz unter Zusatz von etwas Wasser durchgeführt. Der Luftmantel des Schmelzgefässes befand sich in einem Thermostaten, in welchem durch einen Ostwald'schen Chlorcalciumregulator die Temperatur auf $^1/_{10}$ genau bei etwa 39° gehalten wurde. Auf diese Art wurden sehr gleichmässige Ansteigungen und constante Maxima erhalten. Als Beispiel folgt hier eine unserer Beobachtungsreihen:

| Zeit | 10° 5′ | 10° 7 | 10° 9′ | 10° 11′ | 10° 13′ | 10° 15′ | 10° 17′ | 10° 17′—10° 29 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur des Bades | 39.2 | | | | | 39.2 | | 39.2 |
| Stand des Beckmann-Thermometers | 4.068 | 4.150 | 4.250 | 4.352 | 4.410 | 4.460 | 4.500 | 4.500—4.565 |

| Zeit | 10° 30′ | 10° 32′ | 10° 34′ | 10° 36′ | 10° 38′ | 10° 40′ | 10° 42′ | 10° 44′ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur des Bades | | | 39.2 | | | | | 39.2 |
| Stand des Beckmann-Thermometers | 4.570 | 4.570 | 4.570 | 4.570 | 4.573 | 4.578 | 4.580 | 4.580 |

Das Maximum aus 4 Versuchen war 4.58 = 40.41° (corr.).

Die Frage war nun, exact zu entscheiden, ob die Umwandlung wirklich eine racemische, d. h. eine in *r*- und *l*-Tartrat war. Das konnte auf Grund folgender Ueberlegung geschehen. Ist die Umwandlung eine racemische, so haben wir bei 40.4° coëxistirend

[1]) Siehe »Bildung und Spaltung«, pg. 56.

Racemat, *r*- und *l*-Tartrat am Boden und eine Lösung, die an Racemat und *r*- und *l*-Tartrat gesättigt ist. Fügen wir nun einen Ueberschuss von *r*-Tartrat hinzu, so darf dieser auf die Umwandlungstemperatur keinen Einfluss haben, weil ja die Lösung schon daran gesättigt ist. Es wurde deshalb der Punkt nach Zusatz von 0.2434 g Rubidiumtartrat bestimmt und zu 4.58 befunden. Nach den Arbeiten von Löwenherz[1], Dawson[2] bringen Fremdkörper bei derartigen Umwandlungen eine ziemlich bedeutende Depression hervor. Diese wurde auch für das Rubidiumracemat bestimmt. Als Fremdkörper wurde Rubidiumcarbonat gewählt. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

| Angewandte Menge Racemat | Angewandte Menge $Rb_2CO_3$ a | Depression $\Delta$ | $C = \frac{22.2\,\Delta}{100\,a} \cdot 230$ |
|---|---|---|---|
| 22.2 | 0.1003 | 0.213° | 108.4 |
| 22.2 | 0.1760 | 0.351° | 107.6 |

Die vierte Columne enthält die molekulare Depression, d. h. die Depression, welche eine 1-procentige Lösung zeigt, multiplicirt mit dem Molekulargewicht von $Rb_2CO_3$.

Es müsste also das Rubidiumtartrat, wenn es als Fremdkörper wirkte, eine ziemlich bedeutende Depression und zwar bei der angewandten Menge eine solche von

$$\frac{0.2434 \cdot 100 \cdot C}{23.5 \cdot 318} = 0.352°$$

hervorgebracht haben, da Löwenherz fand, dass in analogen Fällen gleiche molekulare Mengen gleiche Depression verursachen. Es ist damit erwiesen, dass die Umwandlung wirklich in dem von uns angenommenen Sinne vor sich geht.

### B. Löslichkeitsverhältnisse des Rubidiumracemats.

Nachdem so die Art der Umwandlung und die Umwandlungstemperatur genau bekannt waren, konnte an das Studium der zugehörigen Löslichkeitsverhältnisse gegangen werden. Dabei kommen folgende Löslichkeiten in Betracht:

I. Die Löslichkeit des Racemats.
II. Die Löslichkeit des Tartratgemisches.
III. Die Löslichkeit des Gemisches von Racemat + *r*-Tartrat.
IV. Der Vollständigkeit halber die Löslichkeit der einzelnen Tartrate.

Die Löslichkeiten I, II, III müssen der Theorie nach bei der Umwandlungstemperatur zusammenfallen. Deshalb wurde als Stütz-

[1] Löwenherz, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 70ff.
[2] van't Hoff und Dawson, l. c. 22, 598ff.

punkt für die ganze Untersuchung zuerst die Löslichkeit des Racemats und des Tartratgemisches in der Nähe der Umwandlungstemperatur bestimmt. Daran schloss sich die Untersuchung des Tartratgemisches oberhalb, und unterhalb von 40.4°, sodann die des Racemats unterhalb von 40.4°, zum Schluss kam die Löslichkeit des Racemats + Tartrat sowie die des *r*-Tartrats. Die Resultate, welche mit *r*-Tartrat erhalten sind, gelten naturgemäss auch für *l*-Tartrat.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden mittels des Kenrick'schen Apparates[1]) ausgeführt. Die Analyse der Filtrate wurde bei den einfachen Löslichkeiten durch Eintrocknen in der Platinschale unter Umrühren mit einem Glasstab gemacht. Zur Controlle wurde auf diese Art eine Krystallwasserbestimmung des Racemats ausgeführt, welche ein gut stimmendes Resultat ergab.

Für $Rb_2C_4O_6H_4 + 2H_2O$ berechnet $H_2O$ = 10.16 pCt.
Durch Abdampfen gefunden . . . » = 10.44 »

Die Bestimmung des Tartrats neben dem Racemat wurde nach Kenrick's Vorgang polarimetrisch ausgeführt. Das kleine Drehungsvermögen des Rubidiumtartrats wurde durch Zusatz von Ammoniummolybdat vergrössert. Die Molybdatlösung enthielt 1 g Molybdat in 5 ccm. Die Bestimmungen wurden so gemacht, dass das Filtrat auf 50 ccm verdünnt wurde. Von diesen wurden 20 ccm zur Bestimmung des Gesammtgehalts an Festkörpern in der oben beschriebenen Weise eingedampft, 10 ccm wurden mit 5 ccm Molybdatlösung auf 25 ccm verdünnt und die Drehung dieser Flüssigkeit in einem 200 mm-Rohr beobachtet. Der Gehalt an Tartrat wurde dann nach einer empirisch ermittelten Tabelle interpolirt.

| Salz in 25 ccm | 0.0139 | 0.0328 | 0.0515 | 0.2693 |
|---|---|---|---|---|
| Drehung | 0.32° | 0.60° | 0.99° | 4.36° |

Bemerkenswerth war noch eine Schwierigkeit, die sich anlässlich der Bestimmung der Löslichkeit des Tartratgemisches unterhalb der Umwandlungstemperatur bot. Man hat es hier mit einem labilen Zustand, resp. Uebersättigung zu thun. Es zeigte sich aber, dass der Kenrick'sche Apparat vermöge seiner absoluten Geschlossenheit gerade dazu geeignet war, derartige Bestimmungen an übersättigten Lösungen durchzuführen. Der Apparat wurde beschickt, 5 Stunden bei 70° geschüttelt, dann rasch auf 25° abgekühlt und noch 2 Stunden bei dieser Temperatur geschüttelt. Es folgt nun eine Tabelle über sämmtliche bestimmte Löslichkeiten.

[1]) Kenrick, diese Berichte 30, 1753.

| No. | t | Ges. Menge $r+l$ | $r$-Tartrat | $l$-Tartrat | Ueberschuss an $r$-Tartrat | Relativer Ueberschuss |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 25° | 10.91 | | | | |
| II | 25° | 13.03 | | | | |
| III | 25° | 11.95 | 9.15 | 2.8 | 6.35 | 0.531 |
| IV | 25° | | 10.9 | | | |
| III | 30° | 12.57 | 8.46 | 4.11 | 4.35 | 0.346 |
| I | 35° | 12.63 | | | | |
| III | 35° | 12.92 | 7.80 | 5.12 | 2.68 | 0.208 |
| I | 40.4° | 13.48 | 6.74 | 6.74 | — | |
| II | 40.7° | 13.46 | | | | |
| IV | 52.5° | | 11.79 | | | |
| II | 53° | 13.80 | | | | |
| II | 54° | 13.83 | | | | |

Die Nummer in der ersten Columne stimmt mit der oben angegebenen Bezifferung der Löslichkeiten überein, t ist die Temperatur; dann folgt der Gesammtgehalt der Lösung an Festkörpern, dann folgen der Gehalt an $r$- und an $l$-Tartrat. Die nächsten beiden Columnen geben den Ueberschuss an $r$-Tartrat in den Bestimmungen III (Racemat unter Zusatz von $r$-Tartrat) und zwar die erstere den absoluten Ueberschuss, die zweite den relativen Ueberschuss, der durch die Formel $\frac{r-l}{r+l}$ gegeben ist. Sämmtliche Löslichkeitsangaben sind in Molekülen pro 100 Molekülen Wasser gegeben.

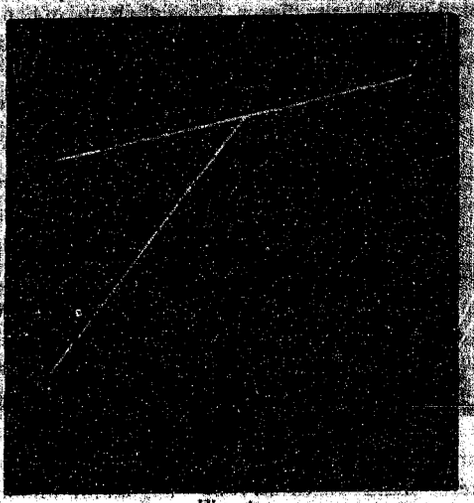


Fig. 1.

Ein Bild der Löslichkeitsverhältnisse, im Fall es sich nur um inactive Lösungen, also hier Racemat (I) und Tartratgemisch (II), handelt, erhält man in der gewöhnlichen Weise (Fig. 1), indem man

auf der Axe $OT$ die Temperatur (Columne 2) und auf der Axe $OM$ die in Columne 3 angegebenen gelösten Mengen aufträgt. Das erhaltene Bild entspricht vollständig demjenigen für die Löslichkeitsverhältnisse irgend eines Hydrats, das bei einer gegebenen Temperatur Wasser abspaltet. $AB$ ist die Löslichkeit des wasserreicheren Hydrats, hier des Racemats, bei $B$ der Umwandlungstemperatur weist die Kurve einen nach unten gehenden Knick auf, $BC$ ist die Löslichkeit des wasserärmeren Hydrats, hier des wasserfreien Tartratgemisches. Die Fläche $ABA'$ stellt das Gebiet der übersättigten Lösungen dar.

Ein übersichtliches Bild sämmtlicher Löslichkeitsverhältnisse gewinnt man jedoch erst durch ein räumliches Modell. Bezeichnen wir in einem Raumcoordinatensystem die $x$-Axe mit der Temperatur ($T$) die $y$-Axe mit $l$ (Gehalt der Lösung an $l$-Tartrat) und die $z$-Axe mit $r$ (Gehalt der Lösung an $r$-Tartrat) und tragen die gefundenen Löslichkeitswerthe dort ein, so erhalten wir ein Raumgebilde, an welchem wir sämmtliche Löslichkeitsverhältnisse des $r$- und $l$-Tartrats sowie des Racemats bequem übersehen können. Um diese Figur in der Ebene abbilden zu können, denken wir uns so aufgestellt, dass

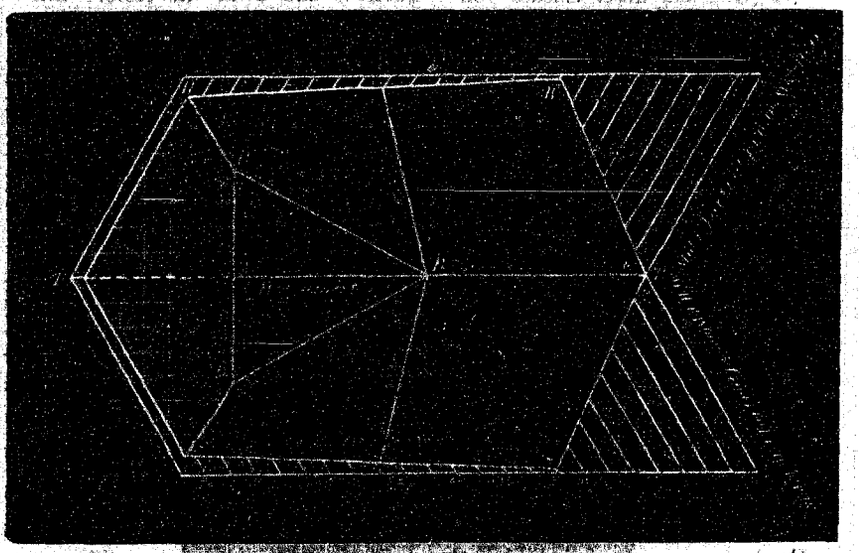


Fig. 2.

die $xy$ und $xz$-Ebene einen Winkel von je 45° mit der Bildebene bilden und machen nun eine Parallelprojection so, dass wir in einem Winkel von etwa 60° in Richtung der steigenden Temperatur blicken. Wir gewinnen dadurch ein Bild, wie es etwa Figur 2 darstellt. $TT''$ ist die Temperaturaxe, mit welcher hier $AB$, die Löslichkeit des

Racemats und $BC$, die Löslichkeit des Tartratgemisches zusammenfallen. Oberhalb und unterhalb davon haben wir die Löslichkeiten von *r*- und *l*-Tartrat aufgetragen und zwar sind $RR'$ und $SS'$ die Löslichkeiten der Tartrate. Die Linien $R''B$ und $S''B$ stellen die Löslichkeiten der Tartrate in Gegenwart von Racemat dar. Sämmtliche Linien umranden drei Flächen $RR'CBR''$, $SS'CBS''$ und $R''BS''$, welche Sättigung an resp. *r*-, *l*-Tartrat und Racemat darstellen bei wechselnder Zusammensetzung der Lösung. Machen wir einen Schnitt durch die Temperaturaxe und $B$, so erhalten wir die vorher besprochene Figur 1, welche die Löslichkeit des reinen Racemats und des Tartratgemisches darstellt. Wie man sieht, fallen bei der Projection des Modelles die Punkte $A$ und $A'$, welche hier erheblich divergiren, zusammen.

Es zeigt sich also durch diese Arbeit einerseits, dass das Thermometer unter Umständen ein geeignetes Instrument zur Bestimmung racemischer Umwandlungspunkte ist. Andererseits zeigten sich die von Kenrick und Dawson bei der racemischen Umwandlung des Ammoniumbimalats beobachteten Löslichkeitsverhältnisse auch bei dem Fall des Rubidiumracemats vollständig bestätigt; nur waren die hierbei obwaltende Temperatur und die untersuchten Verbindungen viel leichter zugänglich, während das Bild des ganz eigenthümlichen Verhaltens durch den scharfen Knick, den die Löslichkeitscurven des Racemats und des Tartratgemisches bilden, ein viel prägnanteres war.

**380. K. A. Hofmann: Reaction von Acetaldehyd und Acetessigester mit Mercurinitrat.**

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

(Eingegangen am 13. August.)

Kutscherow[1]) hat gezeigt, dass Acetylen beim Erwärmen mit Wasser und Quecksilberbromid den Acetaldehyd liefert. Diese Fähigkeit eines Mercurisalzes, an das Acetylen Wasser anzulagern, haben auch Travers und Plimpton[2]) beobachtet, als sie das explosive Product aus ammoniakalischer Quecksilberoxyd-Ammoncarbonatlösung $3(C_2Hg).1H_2O$ mit Salzsäure zersetzten. Dabei wurden ca. $^3/_5$ des Kohlenstoffes als Acetylen frei, der Rest war in Aldehyd übergegangen. Kürzlich fand ich nun, dass aus einer mit Salpetersäure angesäuerten

[1]) Diese Berichte 14, 1540.

[2]) Journ. chem. soc. (1894) 65, 265.

Merkurinitratlösung sowohl durch Acetylen[1]) als auch durch Aldehyd ein weisser krystalliner Körper gefällt wird von der Zusammensetzung $C_2Hg_2NO_4H$. Dieser leitet sich entweder vom Aldehyd oder von dem damit isomeren Vinylalkohol ab durch Ersatz dreier Wasserstoffatome gegen Quecksilber. Zwischen den beiden Formeln $NO_3Hg\!>\!C\,.\,C\!<\!{H \atop O}$ oder $Hg:C:C\!<\!{HgNO_3 \atop OH}$ kann ich zwar gegenwärtig noch nicht mit Sicherheit entscheiden, doch möchte ich meine Resultate jetzt schon veröffentlichen, da das Verhalten dieser Substanz gegen Natronlauge einen tiefen Einblick gewährt in den Bildungsvorgang des kürzlich von mir beschriebenen Oxymercarbides[2]).

Aus einer mit etwas freier Salpetersäure versetzten Merkurinitratlösung fällt Acetylen nach wenigen Minuten ein weisses, sehr fein krystallines Pulver. Setzt man das Einleiten des Gases mehrere Stunden lang fort, so mischt sich häufig eine specifisch leichtere schwärzliche Substanz bei.

Man unterbricht daher, sobald keine beträchtliche Vermehrung des weissen Niederschlages mehr eintritt, wäscht mehrmals mit etwa 2-procentiger Salpetersäure und trocknet zuerst auf porösem Thon dann im Vacuum.

$C_2Hg_2NO_4H$. Ber. C 4.77, Hg 79.52, N 2.78, H 0.19.
Gef. » 4.91, » 79.98, » 2.67, » 0.53.

In Wasser ist der Körper kaum löslich, auch nicht in verdünnter, ca. 3-procentiger Salpetersäure von gewöhnlicher Temperatur. Stärkere Salpetersäure löst, namentlich beim Erwärmen, unter Zersetzung. Verdünnte Salzsäure macht beim Erwärmen Aldehyd frei, und Quecksilberchlorid geht in Lösung. Mit concentrirter Schwefelsäure schäumt die Substanz auf, ein Zusatz von Eisenvitriollösung giebt dann starke Stickoxydreaction. Durch Alkalien lässt sich der Stickstoff als Salpeter gewinnen, woraus hervorgeht, dass die Substanz ein Nitrat ist. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Cyankaliumlösung entsteht viel Aldehydharz mit dem dafür charakteristischen Geruch.

Durch trocknes Erhitzen erfolgt Verpuffung unter Flammenerscheinung und gelblichen Nebeln.

Schön krystallisirt entsteht derselbe Körper bei Verwendung von Aldehyd.

30 g Merkurinitrat ($Hg(NO_3)_2 \,.\, 8\,H_2O$) werden mit 50 ccm Wasser und 5 ccm 20-procentiger Salpetersäure verrührt und dann 30 ccm der Aldehyd-Alkoholmischung, wie sie bei 60° aus der wässrigen Chromsäure-Schwefelsäurelösung abdestillirt, unter Schütteln zu-

[1]) cf. pharm. Centralhalle (1897, 37, 606).
[2]) Diese Berichte 31, 1904.

gegeben. Nach 14-tägigem Stehen im Dunkeln scheiden sich 12 g des Nitrates, $C_2Hg_2NO_4H$, ab als farblose, doppelbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von gerader Auslöschung und drusiger Vereinigung.

Aus dem Filtrate fällt durch Salzsäure Calomel: 1.4 g.

Diese Bildung von Merkurosalz ist secundärer Natur, da bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse der reagirenden Stoffe das Verhältniss zwischen dem gebildeten Aldehydderivat und dem Calomel sehr stark variirt.

Die aus Aldehyd erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem Acetylenpräparat.

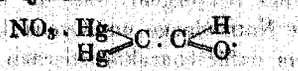
Beim Erhitzen trat Verpuffung ein mit metallischem Beschlag und gelblichem Nebel. Mit heisser, verdünnter Salzsäure wurde Aldehyd frei, während Quecksilberchlorid und etwas Quecksilberchlorür[1]) entstand. Cyankalium-Natronlauge entwickelt beim Erhitzen mit der Substanz einen starken Geruch nach verharzendem Aldehyd.

$C_2Hg_2NO_4H$. Ber. C 4.77, Hg 79.52, N 2.78, H 0.19.
Gef. » 4.61, » 79.43, » 2.85, » 0.41.

Beim Kochen mit einer alkoholischen Hydrazinhydratlösung entwichen 5.34 pCt. Stickstoff und 0.21 pCt. Acetylen. Dieses entsteht also nur in sehr untergeordneter Menge, während ein grosser Theil des Kohlenstoffs als stickstoffhaltige Verbindung zurückbleibt.

Nimmt man nun an, dass der Zerfall in Acetylen oder Aldehyd und Quecksilberoxyd vor sich gehe, so sollten 5.53 pCt. Stickstoff entwickelt werden, was in der That ziemlich genau der Fall ist. Die vorhandene Salpetersäure erhält man im Rückstand als Hydrazinnitrat.

Da die Substanz aus Aldehyd entsteht und mit Salzsäure wie auch mit alkalischer Cyankaliumlösung Aldehydreactionen giebt, so fasst man sie am einfachsten auf als einen Aldehyd, in dem drei Wasserstoffatome durch Quecksilber substituirt sind:



Allerdings kann man auch verschiedene Gründe geltend machen für eine Ableitung von Vinylalkohol.

Pöleck und Thümmel[2]) finden im käuflichen Aether eine Verunreinigung, die mit einer wässrigen Lösung von Sublimat und Kaliumbicarbonat einen amorphen, complicirt zusammengesetzten Niederschlag liefert. Sie vermuthen, dass Vinylalkohol diese reactionsfähige Beimischung sei. Ich erhielt beim Schütteln einer Quecksilberchlorid-Kaliumbicarbonatflüssigkeit mit Aldehydalkohol (50 pCt. Aldehyd)

[1]) Aldehyd vermag Quecksilberchlorid zu reduciren.
[2]) Diese Berichte 22, 2863.

schon nach 25 Minuten in grosser Menge ein weisses Pulver, das mit Salzsäure und auch mit Natronlauge-Cyankalilösung sehr starke Aldehydreaction gab. Gegen Kalilauge verhielt sich mein Präparat sehr ähnlich mit dem der genannten Herren, doch fand ich bei der Analyse ca. 4 pCt. Quecksilber weniger, als in der citirten Abhandlung angegeben ist; dies liegt aber nur daran, dass bald mehr, bald weniger Calomel sich beimengt. Sollte nun in unseren Fällen der Substitution durch Quecksilber eine Umlagerung in die Enolform vorausgehen, dann liesse sich erwarten, dass auch andere hierzu befähigte Substanzen mit Quecksilbernitrat und auch mit Quecksilberchlorid-Kaliumbicarbonat reagirten. In der That giebt Acetessigester mit einer angesäuerten Merkurinitratlösung schon nach 2 Stunden einen schön weissen, pulverigen Niederschlag.

Um ein reines Präparat zu erhalten, muss man in stark verdünnter (ca. einprocentiger Merkurinitrat-) Lösung und bei einer + 5° nicht überschreitenden Temperatur arbeiten. Nach dem wiederholten Auswaschen mit verdünnter (einprocentiger) Salpetersäure und Trocknen im Vacuum erhält man ein weisses, specifisch leichtes, sehr feines Pulver. Dieses zersetzt sich beim Erhitzen ruhig und liefert dabei viel Kohle und karamelartigen Geruch. Wasser benetzt nur sehr schwer und scheint auch beim Erhitzen nicht zu lösen. In warmer verdünnter Salzsäure erfolgt Lösung und Abspaltung von theilweise unzersetztem Ester. Auch beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung tritt der Geruch nach Acetessigester auf. Eisenchlorid färbt schön kirschroth. Mit Schwefelsäure und Eisenvitriol erhält man keine Salpetersäurereaction.

Verdünnte Natronlauge löst beim Erwärmen auf; leitet man in das Filtrat Kohlensäure, so bildet sich nach mehreren Stunden eine schwach gelbliche, durchsichtige Gallerte.

Die aus verdünnter salpetersaurer Merkurinitratlösung durch Acetessigester gefällte Substanz entspricht der Formel:

$C_6HgO_3H_8$. Ber. C 21.95, Hg 60.97, H 2.44.
Gef. » 22.24. » 60.60, » 2.76.

Diese Verbindung leitet sich ab vom Acetessigester durch Ersatz der Methylenwasserstoffatome gegen Quecksilber[1]).

Aceton liefert mit saurer Merkurinitratlösung eine hellgelbstichige krystalline Verbindung von der Formel $C_3Hg_3H_5O(NO_3)_2$, in der wahrscheinlich die drei Quecksilberatome an einem Kohlenstoffatom sitzen, worauf ich in einer späteren Publication zurückkommen werde. Nach dem Vorhergehenden scheint also die Fähigkeit, Wasserstoff gegen

[1]) Lippmann hat aus dem Natriumsalz des Acetessigesters mit Sublimat den Körper $Hg(C_6H_9O_3)_2$ erhalten: Zeitschr. f. Chem. 1869, 29.

Quecksilber auszutauschen, dem Kohlenstoffatom zuzukommen, das neben einer Aldehyd- oder Keton-Gruppe steht. Ob dies allgemein zutrifft, kann ich bis jetzt nicht sagen, aber jedenfalls ist die Sache der weiteren Ausarbeitung werth.

Eine Entscheidung zwischen der Aldehyd- und der Vinylalkohol-Formel bei unserem Nitrat $C_2Hg_2NO_4H$ konnte man erwarten aus dem Studium der Einwirkung von Jodäthyl. Erhitzt man das Nitrat mit Jodäthyl (2 Mol. auf je ein Atom Quecksilber) in Aetherlösung auf 80° während mehrerer Stunden, so erhält man einen in Wasser, Jodkaliumlösung und auch in verdünnter Salpetersäure unlöslichen gelben Körper, der nach wiederholtem Extrahiren mit diesen Reagentien dem Waschen mit Alkohol und Aether die Zusammensetzung $C_2Hg_3J_2$ hat.

Ber. C 2.74, Hg 68.33, J 28.92.
Gef. » 3.02, » 68.24, » 29.03.

Diese Substanz ist sehr lichtempfindlich und färbt sich auch im zerstreuten Tageslichte bald grau. Im Dunkeln kann sie beliebig lange aufbewahrt werden. Beim Erhitzen schwillt sie stark auf und liefert neben viel Kohle ein Sublimat von Quecksilberjodid. Verdünnte Salzsäure löst auch beim Erhitzen nicht. Aus der Zusammensetzung wird sofort klar, dass die Reaction mit Jodäthyl keine Entscheidung liefern kann, ob unserem Nitrat Aldehyd oder Vinylalkohol zu Grunde liege.

Sehr merkwürdig ist nun das Verhalten des Nitrates $C_2Hg_2NO_4H$ gegen verdünnte wässrige Natronlauge. Diese liefert bei gelindem Erwärmen schon nach wenigen Minuten einen schwärzlichen Rückstand und eine farblose Lösung[1]). Der Rückstand ist ein Gemisch verschiedener Substanzen mit metallischem Quecksilber. Extrahirt man ihn wiederholt mit heisser 5-procentiger Natronlauge, dann mit kalter verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit 10-procentiger Salzsäure, so bleibt ein weisses Pulver zurück, das beträchtliche Mengen des Chlorides $C_2Hg_6Cl_6$[2]) enthält; denn mit Natronlauge entsteht die explosive Substanz $C_2Hg_6O_4H_2$, während eine durch Salzsäure fällbare Verbindung in Lösung geht. Ausserdem giebt Cyankaliumlösung den leicht wieder zu erkennenden gelben Körper $C_2Hg_4(CN)_2$[3]).

Die Abscheidung von metallischem Quecksilber beweist, dass bei der Einwirkung von Natronlauge ein Theil der Substanz auf Kosten der vorhandenen Merkuriverbindung oxydirt wurde. Dies Oxydationsproduct ist nun in der alkalischen Lösung vorhanden und fällt daraus

[1]) Das analoge Verhalten des Präparates von Poleck und Thümmel, diese Berichte **22**, 2863.

[2]) Diese Berichte **31**, 1907.

[3]) Diese Berichte **31**, 1908.

durch Kohlensäure, Salpetersäure oder in nicht zu grossem Ueberschuss zugesetzte Salzsäure in Form weisser, anfangs flockiger, bald dichter werdender Niederschläge heraus.

Das durch verdünnte Salpetersäure gefällte Nitrat ist weiss, in Wasser kaum löslich und zersetzt sich beim Erhitzen mit schwacher Verpuffung. Durch Salzsäure und auch durch das Gemisch von Cyankalium und Natronlauge lässt sich kein Aldehyd mehr nachweisen. Die Analyse stimmte ziemlich genau auf die Formel

$C_2Hg_3NO_6H$. Ber. Hg 81.63, N 1.90.
Gef. » 82.09, » 1.71.

Versetzt man die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, so fällt ein weisser, anfangs flockiger, bald aber pulvriger Niederschlag aus, der beim Erhitzen ein weisses Sublimat und leicht verglühende Kohle giebt. Aldehyd bekommt man auch aus dieser Verbindung nicht mehr. Die Analyse entsprach der Formel: $C_2Hg_3Cl_3O_2H$.

Ber. Hg 78.66, Cl 13.92, C 3.14.
Gef. » 79.01, » 13.37, » 3.15.

Das durch Kohlensäure gefällte Carbonat versprüht beim Erhitzen und giebt ebenfalls keine Aldehydreactionen mehr.

Es erscheint mir nun sehr wahrscheinlich, dass die beim Behandeln mit Natronlauge in Lösung gehende Substanz eine dreifach durch Quecksilber substituirte Essigsäure ist. Beim Ausfällen mit Säuren fallen dann die Salze nieder, z. B. das Chlorid $Cl_3Hg_3 : C . CO_2H$.

Leider verlieren aber diese Körper leicht einen Theil ihres Kohlenstoffs als Kohlensäure und sind deshalb nur schwierig im reinen Zustande zu erhalten. Jedenfalls bedarf dieses Gebiet noch einer ausführlicheren Untersuchung.

Behandelt man die durch Säure gefällten Verbindungen wieder mit Natronlauge, so bleibt ein Theil als grauer Rückstand zurück. Dieser enthält, neben etwas metallischem Quecksilber, das explosive Oxymercarbid: $C_2Hg_6O_4H_2$. Wenn nun die oben beschriebenen, aus alkalischer Lösung gefällten Substanzen eine in der Methylgruppe substituirte Essigsäure enthalten, dann läge der Schluss nahe, dass die daraus entstehende explosive Base ein Methanderivat sei, nämlich

$$C{=}Hg_2O \quad (H,\ HgOH)$$

Die von mir aufgestellte Formel $HOHg{>}C . C{<}^{Hg_2O}_{HgOH}$ stellt aber ein vollkommen substituirtes Aethan dar[1]). Der Nachweis dieses letzteren in dem durch Kochen mit Hydrazinhydrat freigemachten

[1]) Diese Berichte 31, 1905.

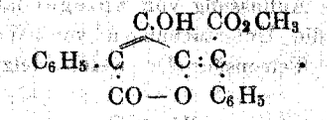
Gase ist allerdings kaum einwandsfrei zu erbringen, da die grosse Menge des gleichzeitig entwickelten Stickstoffs die Genauigkeit der gasvolumetrischen Methode sehr beeinträchtigt; doch wird eine genaue Untersuchung der Einwirkung von Alkali auf das Nitrat $C_2Hg_2NO_4H$ zwischen der Methan- und Aethan-Formel entscheiden lassen. Denn die Menge des abgeschiedenen metallischen Quecksilbers muss verschieden sein, je nachdem das Wasserstoffatom $H.CHg_3O_2H$ erhalten bleibt oder ob es fortoxydirt wird unter Bildung eines Aethanderivates. Meine bisherigen Versuche mit den erwähnten Säuren haben immer neben der explosiven Base metallisches Quecksilber geliefert, was bei Annahme der Aethanformel selbstverständlich erscheint, da man zu dieser aus einer dreifach substituirten Essigsäure nur gelangt durch Entfernung der Carboxylgruppe als Kohlensäure und darauffolgende Oxydation des an ihre Stelle tretenden Wasserstoffs.

---

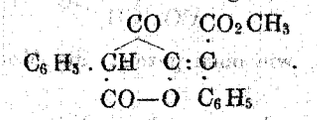
## 381. E. Erlenmeyer jun. und M. Lux[1]): Ueber Oxo-(keto)-Lactone.

(Eingegangen am 12. August.)

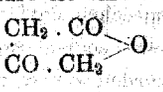
In seiner höchst interessanten Abhandlung über die Vulpinsäure schreibt Spiegel[2]) dieser Säure die folgende Constitution zu:



Tautomer zu dieser Formel ist die folgende:



In dieser Form geschrieben, haben wir in der Vulpinsäure den ersten Repräsentanten eines Oxo- oder Keto-Lactons vor uns. Als Muttersubstanz der Vulpinsäure ist eine Verbindung der Formel:



aufzufassen.

Dass solche Lactone, welche die Gruppe $CO.CH_2.CO$ enthalten, säureähnlichen Charakter zeigen, ist auf Grund der Erfah-

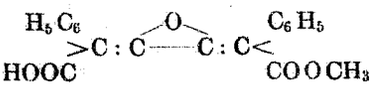
[1]) Dissertation, Strassburg i. E. 1898.

[2]) Ann. d. Chem. 219, 1.

rungen, die man bei dem Acetessigester gemacht hat, leicht zu verstehen.

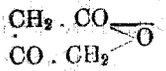
Von den beiden möglichen, oben angeführten, tautomeren Formeln giebt Spiegel der ersteren den Vorzug, indem er sagt: »Ich schreibe aber dem tertiären Hydroxyl der Vulpinsäure nur deshalb an saure grenzende, phenolartige Eigenschaften und dem Erlenmeyer'schen Satze gegenüber Existenzfähigkeit zu, weil es an einem durch die Lactonbindung dargestellten ringförmigen Atomcomplex sitzt. Anspruch auf unumstössliche Richtigkeit kann diese Annahme allerdings erst machen, wenn die täglich umfangreicher werdende Chemie der Lactone mit auf synthetischem Wege zu erhaltenden Körpern bekannt gemacht haben wird und diese ein ähnliches Verhalten zeigen.«

Volhard[1]) hat später die Vulpinsäure synthetisch dargestellt und glaubte ihr anfangs die Formel



beilegen zu müssen. Am Schlusse seiner Constitutionsbetrachtungen aber schreibt er wie folgt: »Es soll gleichwohl nicht geleugnet werden, dass das Gesammtverhalten der fraglichen Körper sich besser versteht, wenn man die Vulpinsäure mit Spiegel als Lactoncarbonsäure auffasst, als wenn man ihr die Structur einer Glycidsäure zuschreibt.«

Die erwähnte Auffassung von Spiegel fand eine erfreuliche Bestätigung durch die Untersuchungen von Wolff über die Tetrinsäure[2]) und die Tetronsäure[3]), welch' letztere nach Wolff die Formel:



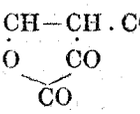
besitzt und somit, wie oben gezeigt, die Muttersubstanz der Vulpinsäure ist.

Während diese Lactone als $\beta$-Oxo- resp. Keto-Lactone zu bezeichnen sind, muss es noch eine zweite Art von Oxolactonen geben, bei denen die beiden Carbonylgruppen benachbart stehen und die man als $\alpha$-Oxolactone ansprechen darf.

Derartige $\alpha$-Oxolactone, welche mit den $\beta$-Oxolactonen manche Aehnlichkeit aufweisen, wurden zuerst von Claisen[4]) und W. Wislicenus[5]) beobachtet. Letzterer erhielt durch Condensation von Benz-

[1]) Ann. d. Chem. 282, 1 u. 9.
[2]) Ann. d. Chem. 288, 1.
[3]) Ann. d. Chem. 291, 226.
[4]) Diese Berichte 24, 116.
[5]) Diese Berichte 26, 2144.

aldehyd und Oxalessigester ein Product, das er Ketophenylparaconsäureester nannte, entsprechend der Formel:



während Claisen aus Acetonoxalester mit Aldehyden analoge Körper erhalten hat.

Der Ketophenylparaconsäureester giebt bei geschlossenem Lactonring ein Natriumsalz, welches aus Alkohol krystallisirt werden kann. Eine Verseifung des Esters war nicht möglich, da die Reaction gleich weitergeht unter Abspaltung von Benzaldehyd. Auch diese Lactone enthalten noch die Gruppe $\dot{C}O \cdot \dot{C}H \cdot CO$, wie der Acetessigester, welche als die salzbildende Gruppe aufzufassen ist.

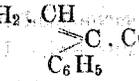
In neuerer Zeit haben Erlenmeyer jun. und Knight[1]) ein solches $\alpha$-Oxolacton aufgefunden bei der Darstellung der Phenylbrenztraubensäure aus dem Phenylcyanbrenztraubensäureester beim Erhitzen desselben mit Schwefelsäure 1 : 2. Derselbe Körper entsteht auch, wenn man die Phenylbrenztraubensäure allein mit Schwefelsäure erhitzt. Die Bildung dieses Körpers wird ausgedrückt durch die Gleichung:

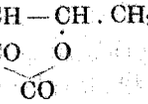
$$2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH = C_{17}H_{14}O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Durch Zersetzung mit Alkalien in der Wärme zerfällt der Körper gemäss der Gleichung:

$$C_{17}H_{14}O_3 + H_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO,$$

muss also entstanden gedacht werden aus einem Molekül Phenylbrenztraubensäure und einem Molekül Phenyläthylaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser, wonach zwischen den beiden Formeln:

1. 

2. 

zu wählen bleibt.

Da der Körper neutral reagirt und wie die Phenylbrenztraubensäure mit Eisenchlorid eine intensive Grünfärbung giebt, so wurde die Formel 2 angenommen. Hiermit im Einklang steht auch die Thatsache, dass das aus dem Körper zu erhaltende Natriumsalz

[1]) Diese Berichte **27**, 2222.

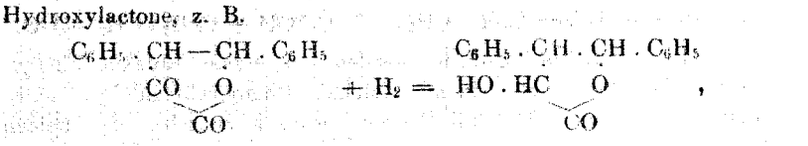
alkalisch reagirt und in Alkohol löslich, dagegen in Wasser schwer löslich ist.

Wegen der grossen Zersetzlichkeit des Natriumsalzes war eine genaue Bestimmung des Natriums nicht möglich, und es wurde deshalb das Natrium mit Hülfe von Jodmethyl durch Methyl vertreten. Die so entstehende Methylverbindung zeigte die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_3$ und gab somit den Beweis, dass bei der Salzbildung der Lactonring nicht aufgespalten worden ist.

Ein ganz analoges Lacton wurde erhalten durch mehrtägiges Stehenlassen einer Mischung molekularer Mengen Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure. Dasselbe zeichnet sich gleichfalls durch die Bildung eines schwer löslichen Natriumsalzes aus, obwohl es selbst neutral reagirt. Es giebt mit Eisenchlorid Grünfärbung, schmilzt bei 206° und lieferte die für die Formel $C_{16}H_{12}O_3$ stimmenden Analysenzahlen.

In der Absicht, weiteres Beobachtungsmaterial in Bezug auf diese merkwürdige Art von Lactonen zu sammeln, haben wir die Untersuchungen von Erlenmeyer jun. und Knight wieder aufgenommen.

In erster Linie stellten wir noch einige Derivate dieser Lactone dar in der Hoffnung, dieselben zu spalten und so eine Entscheidung zwischen den beiden tautomeren Formeln zu erhalten. Da aber die untersuchten Derivate einer Spaltung grosse Schwierigkeiten entgegensetzen, wurden diese Versuche einstweilen abgebrochen und die Reduction der Lactone in Angriff genommen, um durch Erzeugung der Hydroxylactone, z. B.



einen sicheren Beweis für die Lactonnatur des Ausgangsmaterials zu erhalten. Diese letzteren Versuche sind in der folgenden Mittheilung enthalten, während wir hier nur einige Derivate der beiden Lactone beschreiben wollen.

### Benzyl- und Benzoyl-Verbindung des α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolactons.

Zur Darstellung der Benzylverbindung wurde wie folgt verfahren: 10 g Lacton und 0.88 g Natrium wurden jedes für sich in absolutem Alkohol gelöst und beide Lösungen mit einander vereinigt. Eine Ausscheidung der Natriumverbindung fand nicht statt. Zu dieser Lösung wurde die berechnete Menge (5 g) Benzylchlorid gegeben und das Ganze 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die Umsetzung ist vollendet, wenn neutrale Reaction eintritt. Nach

dem Abdestilliren des Alkohols blieb eine Substanz zurück, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurde und sich in schönen prismatischen Krystallen, welche den Schmelzpunkt 67° zeigten, abschied und welche mit Eisenchlorid keine Grünfärbung mehr zeigte.

$C_{24}H_{20}O_3$. Ber. C 80.89, H 5.61.
Gef. » 80.87, » 5.85.

Der Körper ist schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht dagegen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Die Benzoylverbindung lässt sich vortheilhaft nach der Methode von Schotten-Baumann gewinnen. 10 g Lacton werden mit 1.5 g Aetznatron, das in wenig Wasser gelöst ist, in einem Mörser zu einem Brei angerührt. Nach Zugabe von 5.2 g Benzoylchlorid wird die Masse durchgeknetet, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Alsdann wird das Reactionsproduct mit Wasser angerieben, auf ein Saugfilter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so das Reactionsproduct in Form schöner, weisser Blättchen, die bei 137° schmelzen und mit Eisenchlorid keine Färbung mehr geben. Die Verbrennung ergab:

$C_{24}H_{18}O_4$. Ber. C 77.84, H 4.86.
Gef. » 77.72, 77.64, » 4.95, 5.13.

### α-Oxo-β-γ-diphenylbutyrolacton und dessen Benzoylverbindung.

Da die Zersetzung des Phenylcyanbrenztraubensäureesters nur etwa 30 pCt. Phenylbrenztraubensäure neben 40 pCt. des Oxolactons, $C_{17}H_{14}O_3$, liefert und aus je 10 g der Phenylbrenztraubensäure bei der Condensation mit Benzaldehyd nur 12 g des α-Oxo-β-γ-diphenylbutyrolactons entstehen, so ist die Ausbeute dieses Lactons, auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester berechnet, nicht sehr befriedigend und wir sahen uns daher nach einer besseren Methode um.

Der Eine von uns hatte früher beobachtet, dass der Phenylcyanbrenztraubensäureester beim Stehen in der Kälte mit rauchender Salzsäure schliesslich in Phenylbrenztraubensäure verwandelt wird. Danach versuchten wir die Zersetzung des Esters und die Bildung des Lactons in einer Operation zu bewerkstelligen, indem wir 10 g Ester, in rauchender Salzsäure suspendirt, mit etwas mehr als der molekularen Menge Benzaldehyd versetzten und die Mischung unter öfterem Umschütteln 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überliessen. Unter langsamer Kohlensäureentwickelung fand die Reaction in dem gewünschten Sinne statt. Die erhaltene Menge Oxolacton aus 10 g Ester betrug 10 g, während vorher aus derselben Menge Ester nur 3.6 g des Lactons zu erhalten waren.

Da die Umsetzung des Natriumsalzes mit Jodmethyl nicht in der gewünschten Weise verlief, so begnügten wir uns mit der Dar-

stellung der Benzoylverbindung des Lactons, welche sich leicht nach der Methode von Schotten-Baumann erhalten lässt. Dieselbe ist in Wasser unlöslich und wird aus Alkohol in asbestähnlichen Nädelchen erhalten, die bei 137° schmelzen und durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt werden.

$C_{23}H_{16}O_4$. Ber. C 77.53, H 4.47.
Gef. » 77.86, 77.47, » 4.83, 4.61.

Daraus geht hervor, dass auch dieses Lacton bei der Behandlung mit Natronhydrat nicht aufgespalten wird.

Während bei den von Claisen und W. Wislicenus beobachteten Oxolactonen der saure Charakter auf die Gruppe $\dot{C}O \cdot \dot{C}H \cdot \dot{C}O$ zurückzuführen ist, muss man bei unseren Lactonen die sauren Eigenschaften durch das Vorhandensein der Gruppe $C_6H_5 \cdot CH \cdot \dot{C}O$ erklären. Ein analoges Verhalten bei dem Vorhandensein derselben Gruppe zeigen bekanntlich das Desoxybenzoïn und das *o*-Homophtalimid,

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot \dot{C}O \\ CO-\dot{N}H \end{cases},$$

bei welch' letzterer Verbindung beide Wasserstoffatome der $CH_2$-Gruppe durch Natrium vertretbar sind.

Ausgehend von den Beobachtungen von W. Wislicenus[1]) über die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH_2 \\ CO \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} - CO = CH_2 < \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix},$$

war zu vermuthen, dass diese Spaltung auch bei diesen *α*-Oxolactonen auftreten könne:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH-CH \cdot C_6H_5 \\ CO \quad O \\ \quad \diagdown\!\diagup \\ \quad CO \end{matrix} - CO = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH-CH \cdot C_6H_5 \\ CO-O \end{matrix}.$$

Von dem entstehenden *β*-Lacton durfte man aber erwarten, dass dasselbe gleich weiter zerfalle unter Abgabe von Kohlensäure,

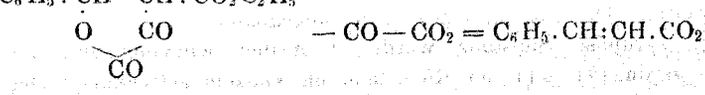
$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot O \end{matrix} - CO_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5,$$

unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, bei Anwendung des *α*-Oxo-*β*-*γ*-diphenylbutyrolactons unter Bildung von Stilben. Thatsächlich zerfällt das genannte Lacton bei der Destillation unter heftiger Gasentwickelung in Stilben, welches in guter Ausbeute entsteht.

[1]) Diese Berichte 27, 792.

Das nächst höhere homologe Lacton dagegen destillirt zum grössten Theil unverändert über, doch dürfte durch Drucksteigerung bei der Destillation dieselbe Zersetzung erreicht werden.

In derselben Weise wird wohl auch die Bildung von Zimmtester, welche W. Wislicenus[1]) bei der Destillation des Kupfersalzes seines Ketophenylparaconsäureesters beobachtet hat, zu verstehen sein:



$$C_6H_5.\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle CO}{\diagdown\diagup}}\!\!\underset{\displaystyle CO}{\overset{\displaystyle CH}{\diagdown\diagup}}\!\!CH.CO_2C_2H_5 \quad -CO-CO_2 = C_6H_5.CH{:}CH.CO_2C_2H_5.$$

Die Untersuchung über die $\alpha$-Oxolactone wird fortgesetzt. Aus der gewöhnlichen Brenztraubensäure habe ich mit Benzaldehyd zwei Lactone erhalten, deren eines die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_3$ zeigt und sich durch eine prachtvoll gelbe Farbe auszeichnet.

## 382. E. Erlenmeyer jun. und M. Lux[2]): Ein Beispiel der Ueberführung einer $\alpha\gamma$-Dihydroxysäure in die entsprechende $\gamma$-Ketonsäure.

(Eingegangen am 12. August.)

Wie in der vorigen Abhandlung erwähnt, haben wir die Reduction des $\alpha$-Oxo-$\beta\gamma$-diphenylbutyrolactons in erster Linie unternommen in der Absicht, durch die Darstellung des Hydroxylactons einen weiteren Beweis für die Constitution des Oxolactons zu erhalten. Da es nur bei der Reduction mit Natriumamalgam gelingt, zu dem gewünschten Hydroxylacton zu gelangen, so möge dieser Versuch zuerst beschrieben werden, obwohl die Reduction mit Zink und Eisessig vor demselben ausgeführt wurde.

### Reduction des $\alpha$-Oxo-$\beta\gamma$-diphenylbutyrolactons mit Natriumamalgam.

6 g reines Lacton wurden fein pulverisirt, in Wasser suspendirt und mit der zwölffachen der berechneten Menge Natriumamalgam (4 pCt.) unter Abkühlung nach und nach versetzt.

Die überschüssige Natronlauge wurde fortwährend mit Salzsäure abgestumpft, sodass die Lösung immer schwach alkalisch blieb.

Das Ende der Reaction lässt sich erkennen durch das Verschwinden der Grünfärbung mit Eisenchlorid. Zu dem Zwecke werden von Zeit zu Zeit Proben der alkalischen Flüssigkeit mit Salz-

[1]) Diese Berichte 26, 2144.

[2]) cf. Dissertation, Strassburg i. Els. 1898.

säure angesäuert, filtrirt und der Rückstand auf dem Filter in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ versetzt, wobei Grünfärbung auftritt, so lange noch nicht Alles reducirt ist.

Nach beendeter Reduction wurde vom Quecksilber abgegossen, in ein Becherglas filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, einmal aufgekocht und rasch abgekühlt. Alsbald schied sich eine syrupöse Substanz ab, zu deren völliger Abscheidung mit einem Glasstab heftig umgerührt wurde. Die Lösung wurde dann abgegossen.

Die syrupöse Substanz wurde in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand im Vacuum getrocknet. Der getrocknete Rückstand wurde mit wenig kaltem Aether angerührt und verwandelte sich dabei in eine weisse, krystallinische, in kaltem Aether schwer lösliche Masse, welche abgesaugt und mit Aether gewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde sie in Chloroform gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Ligroïn versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse verzweigte Nadeln aus, die nach öfterem Krystallisiren bei 127° schmolzen. Die abgesaugte ätherische Lösung wurde ebenso behandelt.

Aus der von der syrupösen Substanz abgegossenen salzsauren Lösung krystallisirten zwei Körper aus, der eine in strauchartig verwachsenen Krystallen, der andere in schönen, farblosen Prismen. Die beiden Körper wurden durch Auslesen getrennt. Ersterer zeigte sich nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform und Ligroïn mit dem oben erwähnten Körper identisch und schmolz bei 127°, während der letztere Körper den Schmp. 170° zeigte.

Das salzsaure Filtrat beider Körper wurde zur Untersuchung auf vorhandene Säuren und Lactone mit Soda gesättigt und mit Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen. Der Aether enthielt von dem bei 170° schmelzenden Körper, der aus Alkohol in kurzen, dicken, wohlausgebildeten Krystallen erhalten wurde.

Beide Körper sind schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroïn, leichter in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform. Mit $FeCl_3$ geben sie keine Grünfärbung. Sie stellen beide neutrale Körper vor und gaben bei der Analyse die folgenden Zahlen:

a) Körper vom Schmelzpunkt 127°.

Ber. für das Hydroxylacton:

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.76, 75.86, » 6.08, 5.60.

b) Körper vom Schmelzpunkt 170°.

Ber. für das Hydroxylacton:

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59. H 5.51.
Gef. » 75.44, 75.49, » 5.58, 5.60.

Somit entstehen bei der Reduction zwei isomere Hydroxylactone, deren Verschiedenheit auf stereochemischem Wege zu erklären ist.

Hr. Privatdocent Dr. Bruhns hatte die Freundlichkeit, die schönen Krystalle des hochschmelzenden Lactons zu messen und theilte uns darüber Folgendes mit:

Krystallsystem; monoklin.

$a : b : c = 4.5713 : 1 : 4.8253$

$\beta = 74°8'$.

Beobachtete Formen: 0P (001); $+P\infty$ ($\bar{1}01$); $-P\infty$ (101); $\infty P\infty$ (100); $+P$ ($\bar{1}11$).

Die kleinen nadelförmigen Krystalle sind nach der b-Axe gestreckt. $\infty P\infty$ ist gewöhnlich vorherrschend, manchmal auch 0P.

| | Gemessen | Berechnet |
|---|---|---|
| $001 : \bar{1}01$ | * 50° 53' | |
| $\bar{1}01 : \bar{1}00$ | * 54° 59' | |
| $100 : 101$ | 38° 28' | 38° 14' |
| $101 : 001$ | 35° 41' | 35° 54' |
| $\bar{1}01 : \bar{1}11$ | * 75° 48' | |
| $\bar{1}11 : 11\bar{1}$ | 28° 20' | 28° 24' |
| $001 : \bar{1}11$ | 80° 39' | 80° 6' |
| $\bar{1}00 : \bar{1}11$ | 81° 46' | 81° 54'. |

Die Krystalle sind farblos durchsichtig. Die Ebene der optischen Axen ist normal zur Symmetrieebene. Auf 0P tritt die spitze Bisectrix schief (nach hinten geneigt) aus.

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Spaltbarkeit nach 0P ziemlich vollkommen.

Das mit Soda gesättigte und zur Gewinnung der Lactone ausgeätherte Filtrat wurde zur Untersuchung auf Säuren mit Salzsäure wieder angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess einen Rückstand, der, im Vacuum getrocknet, aus einer Mischung von Chloroform und Ligroïn in weissen Nadeln krystallisirte. Die Substanz zeigte den Schmp. 97°, welchen Erlenmeyer sen. für die Phenyl-$\alpha$-milchsäure angiebt.

Bei der Verbrennung wurden die folgenden Werthe erhalten:

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65.06, H 6.03.

Gef. » 65.16, » 6.82.

Das Silbersalz ergab 39.23 pCt. Silber statt 39.56 pCt.

Die Entstehung der Phenyl-$\alpha$-milchsäure ist auf eine theilweise Zersetzung des Oxolactons in Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd und darauffolgende Reduction der Phenylbrenztraubensäure zurückzuführen.

Die beiden erhaltenen Hydroxylactone werden leicht durch Natronhydrat oder Barythydrat in die Salze der zugehörigen $\alpha\gamma$-Dihydroxysäuren übergeführt. Das Natriumsalz, welches aus dem niedrig schmelzenden Lacton entsteht, ist sehr viel schwerer löslich, als das

aus dem hochschmelzenden Lacton zu gewinnende Salz. Diese Verschiedenheit in der Löslichkeit der Salze kann zur Trennung beider Substanzen mit Vortheil verwendet werden.

Zur Darstellung der Silbersalze der beiden Dihydroxysäuren wurde wie folgt verfahren.

Je 0.5 g der reinen Lactone wurden, fein gepulvert, in Wasser suspendirt und mit Barythydrat so lange gekocht, bis alle Substanz in Lösung gegangen war. Das überschüssige Barythydrat wurde mit Kohlensäure ausgefällt, das kohlensaure Baryum abfiltrirt und das Filtrat zur Vertreibung der gelösten Kohlensäure einige Zeit gekocht und nochmals filtrirt. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des aus dem niedrig schmelzenden Lacton erhaltenen Baryumsalzes fiel das Silbersalz als weisser, käsiger Niederschlag, der vor Licht geschützt, abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird, da er sich sonst rasch färbt.

$C_{16}H_{15}O_4Ag$. Ber. Ag 28.50. Gef. Ag 28.48, 28.44.

Das aus dem hochschmelzenden Lacton auf die gleiche Weise zu erhaltende Silbersalz fällt als weisser, flockiger Niederschlag.

$C_{16}H_{15}O_4Ag$. Ber. Ag 28.50. Gef. Ag 28.57, 28.58.

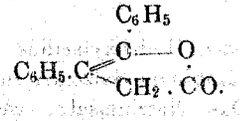
## Ueber die Reduction des $\alpha$-Oxo-$\beta\gamma$-diphenylbutyrolactons mit Zinkstaub und Eisessig.

Ueber diese Versuche ist bereits kurz berichtet worden[1]).

Die Reduction wurde wie folgt ausgeführt:

5 g reines Lacton wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 5 g Zinkstaub einen halben Tag am Rückflusskühler gekocht. Danach wurden wieder 5 g Zinkstaub zugegeben und abermals einen halben Tag gekocht. Diese Operation wurde viermal wiederholt und mit der letzten Portion Zinkstaub einen ganzen Tag gekocht, um möglichst alles Zink aufzubrauchen.

Nach dem Erkalten wurde filtrirt und das Filtrat über Aetzkali von der Essigsäure befreit, wobei ein geringer Rückstand blieb. Derselbe wurde mit Salzsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit Soda durchgeschüttelt, getrennt und verdunstet. Der Rückstand krystallisirte aus Alkohol in prismatischen Krystallen, die den Schmp. 151.5° zeigten und sich als identisch erwiesen mit dem von Klingemann[2]) durch Erhitzen der Desylessigsäure erhaltenen ungesättigten Lacton von der Formel:



[1]) Diese Berichte 29, 2585. [2]) Ann. d. Chem. 269, 134.

Die Sodalösung wurde angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand ergab, aus Alkohol krystallisirt, schöne octaëdrische Krystalle vom Schmp. 162°, die sich identisch erwiesen mit der Desylessigsäure.

Da also bei der Reduction mit Zink und Eisessig direct Desylessigsäure auftritt, so hätten wir auch ohne die Bekanntschaft mit der von Fittig[1]) beobachteten Umwandlung der Phenyl-$\alpha$-oxycrotonsäure in Benzoylpropionsäure ein Beispiel dieser merkwürdigen Umlagerung auffinden müssen.

Nach Japp und Miller[2]) zeichnet sich die Desylessigsäure durch ihre Beständigkeit gegen Reductionsmittel aus, sodass es nicht auffällig sein kann, dass sie in der Reductionsflüssigkeit aufgefunden wird.

Der Rückstand von der Filtration der essigsauren Lösung nebst dem im Kolben zurückgebliebenen Klumpen wurde in einem Mörser pulverisirt. Die gepulverte Masse wurde zur Entfernung des essigsauren Zinks und der Essigsäure mit Wasser ausgezogen.

Die in Wasser unlösliche Substanz bestand aus dem Zinksalz einer Säure und Zinkstaub; dieses Zinksalz ist schwer löslich in Wasser und Eisessig, löslich in heissem Alkohol. Um es von dem Zink zu trennen, wurde mit Natronlauge behandelt und so viel Ueberschuss an Natronlauge zugesetzt, bis das ausgeschiedene Zinkhydroxyd in Lösung gegangen war und dann von dem Zink durch Asbest filtrirt. Das Filtrat wurde angesäuert. Ein Theil der Säure fiel direct aus, während ein anderer Theil erst nach längerem Stehen in feinen Nädeln herauskam. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen aus Chloroform und Ligroïn krystallisirt. Wir erhielten so die Substanz in feinen, weissen Nadeln, welche bei 125° schmolzen. So lange die Substanz nicht ganz rein ist, hat sie Neigung sich in Wärzchen abzuscheiden. Aus dem Zinkrückstand kann noch etwas von der Säure erhalten werden.

Die Verbrennung der bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab die folgenden Resultate[3]).

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.80, 75.70, 75.35, 75.51, » 5.89, 5.50, 5.77, 5.91.

Die Analyse des Silbersalzes, welches sich auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Baryumsalzes als weisser, körniger Niederschlag abscheidet, ergab folgendes Resultat:

$C_{16}H_{13}O_3Ag$. Ber. C 53.18, H 3.60, Ag 29.91.
Gef. » 52.82, » 3.70, » 29.87, 29.75.

[1]) Diese Berichte 28, 1724. [2]) Diese Berichte 18, 186.
[3]) Die ersten beiden Analysen hatten zu niedere Zahlen ergeben, welche auf die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ stimmten.

Die Säure ist also isomer mit den zwei bei der Reduction mit Natriumamalgam entstehenden Hydroxylactonen und der Desylessigsäure. Ein Hydroxylacton konnte selbst in den letzten Mutterlaugen nicht aufgefunden werden.

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. Ihr Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Dass die Substanz thatsächlich eine Säure ist, wird ausser durch die saure Reaction, durch die Thatsache bewiesen, dass sie einer ätherischen Lösung mit einer Lösung von Natriumbicarbonat vollständig entzogen wird. Ihre alkoholische Lösung giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung.

Zur weiteren Charakterisirung wurde der Methylester dargestellt, und zwar einmal aus dem Natriumsalz mit Jodmethyl und das andere Mal durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung.

2 g der reinen Säure wurden in absolutem Alkohol gelöst und dazu Natriumalkoholat bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugegeben. Nach Zusatz von etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl wurde längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurden der Alkohol und unverändertes Jodmethyl abdestillirt. Der Rückstand wurde in einem Schüttelcylinder mit Wasser und etwas Soda behandelt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess einen alsbald krystallinisch werdenden Rückstand, welcher nach dem vollkommenen Trocknen aus heissem Ligroïn umkrystallisirt wurde. Es wurden so weisse, glänzende, concentrisch gruppirte Nadeln erhalten, welche bei 89° schmolzen. Die Substanz wurde bei 60° getrocknet und gab bei der Verbrennung die erwarteten Zahlen:

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.11, H 5.97.
Gef. » 76.34, 76.07, » 5.91, 5.96.

Der Ester ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroïn.

Durch Barytwasser wird er leicht verseift und die Säure regenerirt.

Derselbe Ester wurde erhalten, als man 0.5 g Säure in 10 ccm Methylalkohol gelöst unter Abkühlung mit Salzsäuregas sättigte. Nach zwölfstündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und der entstandene Ester in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, abgehoben, getrocknet und destillirt. Der Rückstand, aus Ligroïn krystallisirt, zeigte dieselbe Art der Krystallisation, denselben Schmelzpunkt von 89° und verhielt sich auch sonst wie der auf andere Weise erhaltene Ester.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass es sich um eine wirkliche Carbonsäure handelt und nicht etwa ein Hydroxylacton mit säureähnlichen Eigenschaften vorliegt.

Ferner wurde 1 g Säure in einem mit Tropftrichter und Chlorcalciumrohr versehenen Cylinder in möglichst wenig Chloroform in der Kälte gelöst und aus dem Trichter die berechnete Menge Brom in zehnprocentiger Chloroformlösung langsam zufliessen gelassen. Die einfallenden Tropfen entfärbten sich langsam.

Das entstandene Dibromid blieb nach dem Verdunsten des Chloroforms in einer Schale als weisser Rückstand zurück, welcher die verlangte Gewichtszunahme zeigte.

Bei der Krystallisation aus Chloroform und Ligroïn wurden zweierlei Krystalle erhalten: wasserhelle, quadratische Tafeln, die bei 140—144° sich unter Bräunung zersetzten, und filzige, weisse Nadeln, welche bereits bei 90° braun wurden und sich bei 105° zersetzten.

Brombestimmungen ergaben zu niedrigen Bromgehalt. Das Studium der Bromadditionsproducte wird fortgesetzt.

## Ueber die Umwandlungen, welche die Säure $C_{16}H_{14}O_3$ und die beiden Hydroxylactone beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Eisessig erfahren.

### 1. Säure $C_{16}H_{14}O_3$, Schmp. 125°.

Wie bereits oben bei der Reduction des Oxolactons erwähnt wurde, bilden sich stets neben der Säure $C_{16}H_{14}O_3$ wechselnde Mengen von einem indifferenten, bei 151.5° schmelzenden Körper, der sich identisch erwies mit dem von Klingemann[1]) zuerst dargestellten Diphenylcrotonlacton und einer Säure, welche identisch ist mit der von Knoevenagel[2]) aus Desoxybenzoënatrium und Monobromessigester erhaltenen Desylessigsäure.

Auf Grund dieser Beobachtung musste ein genetischer Zusammenhang zwischen diesen drei Körpern vermuthet werden, eine Vermuthung, die sich leicht bestätigen liess.

Bei einem Reductionsversuch mit Zink und Eisessig wurde das entstandene Zinksalz nebst Zinkacetat und unverändertem Zinkstaub nicht wie oben angegeben behandelt, sondern mit verdünnter Salzsäure übergossen. Hierbei schied sich die Säure als flockiger Niederschlag aus. Die salzsaure Flüssigkeit, welche den Niederschlag und zugleich auch die aus dem Zinkacetat gebildete Essigsäure enthielt, wurde ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Aethers blieb die Säure $C_{16}H_{14}O_3$ in der mitausgeätherten Essigsäure gelöst. Zur Vertreibung der letzteren wurde auf dem Wasserbad erhitzt, bis schliesslich ein Syrup zurückblieb, der mit Soda behandelt wurde. Es ging nur ein sehr geringer Theil in die Sodalösung, während sich eine grosse Menge eines indifferenten Körpers abschied, welcher, aus absolutem Alkohol krystallisirt, in schönen Prismen vom Schmp. 151.5° erhalten

[1]) Ann. d. Chem. 269, 134. [2]) Diese Berichte 21, 1350.

wurde. Der Körper erwies sich identisch mit dem Klingemann-schen Diphenylcrotonlacton, wie auch die Analyse ergab:

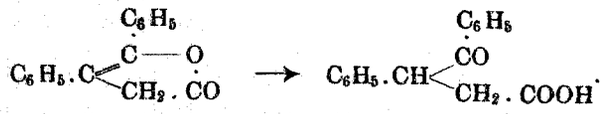
$C_{16}H_{12}O_2$. Ber. C 81.35, H 5.08.
Gef. » 81.12, 81.01, » 5.20, 5.07.

Aus der Sodalösung konnte eine geringe Menge Desylessigsäure erhalten werden.

Aus der ursprünglich vorhandenen Säure $C_{16}H_{14}O_3$ war also bereits durch die Essigsäure zum grössten Theil das Diphenylcrotonlacton, neben wenig Desylessigsäure, entstanden.

Beim Kochen des Diphenylcrotonlactons mit verdünnter Salzsäure oder Eisessig entsteht glatt Desylessigsäure.

Danach entsteht aus der Säure $C_{16}H_{14}O_3$ zuerst das ungesättigte Lacton und daraus die Desylessigsäure[1]):



Die gleichen Umwandlungsproducte wurden erhalten nach fünfstündigem Kochen der reinen Säure $C_{16}H_{14}O_3$ mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler. Anfangs schmilzt die Säure zu einem Oele zusammen, alsbald aber beginnen derbe Krystalle an den Gefässwänden empor zu steigen. Zugleich zeigte sich auch ein flüchtiger Körper, der jedoch seiner äusserst geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte. Die entstandenen Substanzen wurden mit Aether extrahirt und nach dem Verjagen des Aethers aus Alkohol krystallisirt. Dabei schieden sich, neben schönen Octaëdern vom Schmp. 162°, Nädelchen vom Schmp. 151.5° ab. Die erstere Substanz ist ihrem Schmelzpunkt nach, ihrer sauren Natur nach und auf Grund der schon früher mitgetheilten Krystallmessung und endlich auf Grund der Analyse Desylessigsäure: $C_6H_5 . CO . CH(C_6H_5) . CH_2 . COOH$.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.67, » 5.55.

Die Substanz vom Schmp. 151.5° war Diphenylcrotonlacton.

Um den Einfluss der Concentration der angewandten Säure auf die Umlagerung kennen zu lernen, wurden die beiden folgenden Versuche gemacht.

0.5 g der Säure $C_{16}H_{14}O_3$ wurden 3 Stunden mit Salzsäure von 15 pCt. gekocht. Danach waren 85 pCt. der Säure in das Lacton vom Schmp. 151.5° übergegangen und nur wenig Desylessigsäure gebildet.

[1]) Diese Beobachtungen wurden früher gemacht, als die analogen Beobachtungen von Ginsberg und Schaak, siehe Ann. d. Chem. 299, 1.

Ein zweiter Versuch mit derselben Menge Säure und Salzsäure von 10 pCt. zeigte, dass nach 2-stündigem Kochen die Hälfte der Säure in das Lacton verwandelt war, während die andere Hälfte unverändert geblieben war.

### 2. Hydroxylactone.

Beim Kochen der beiden Hydroxylactone mit Salzsäure treten im Grossen und Ganzen dieselben Erscheinungen auf, wie beim Kochen der Säure $C_{16}H_{14}O_3$.

Ein halbes Gramm des Hydroxylactons vom Schmp. 127° war nach 2-tägigem Kochen mit Salzsäure von 20 pCt. in Desylessigsäure verwandelt, nebenher war theilweise Verharzung eingetreten.

0.5 g des Hydroxylactons vom Schmp. 170° war nach 10-stündigem Kochen mit derselben Salzsäure in Desylessigsäure verwandelt.

Zur Untersuchung auf Zwischenproducte wurden je 0.5 g der beiden Lactone mit Eisessig gekocht.

Nach eintägigem Kochen des Lactons Schmp. 127° wurde das Diphenylcrotonlacton, neben unverändertem Hydroxylacton, erhalten. Von der Säure $C_{16}H_{14}O_3$, Schmp. 125°, konnte nichts beobachtet werden. Nach zweitägigem Kochen des Lactons Schmp. 170° wurde auch hier, neben unverändertem Lacton Schmp. 170°, das Diphenylcrotonlacton erhalten.

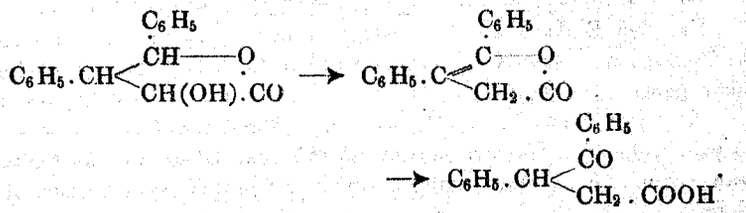
Auch hier konnte weder die Säure $C_{16}H_{14}O_3$, noch eine andere Säure erhalten werden.

Es wurden noch eine Reihe Versuche angestellt, um einen genetischen Zusammenhang zwischen der Säure $C_{16}H_{14}O_3$ und den Hydroxylactonen festzustellen, die aber alle vergeblich waren, sodass man vermuthen muss, dass die Säure einer anderen stereochemischen Reihe angehört als die Hydroxylactone.

### Theoretische Betrachtungen.

(Mitgetheilt von E. Erlenmeyer jun.)

Durch die mitgetheilten Beobachtungen ist gezeigt, dass die Reaction von den Hydroxylactonen aus in der folgenden Weise verläuft:



Da man nicht wohl annehmen kann, dass das Hydroxylacton direct in das ungesättigte Lacton übergeht, so fragt es sich, durch welches oder durch welche Zwischenglieder der Uebergang von dem einen Lacton in das andere vermittelt wird.

Das Auftreten von sauren Zwischenkörpern liess sich nicht beobachten, und ich halte es für am natürlichsten, wenn man annimmt, dass der Uebergang ohne Aufspaltung des Lactonringes von Statten geht.

Schematisch betrachtet, beruht die Reaction auf dem Austausch der Hydroxylgruppe in $\alpha$-Stellung mit dem Wasserstoffatom in $\gamma$-Stellung:

$$C_6H_5 . CH(OH) . \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CH(OH) . COOH \longrightarrow C_6H_5 . C\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} CH . CH_2 . COOH.$$

Dieser Austausch kann einmal so stattfinden, dass intermediär der Sauerstoff an das $\beta$-Kohlenstoffatom herantritt oder aber so, dass der Austausch direct von dem $\alpha$- nach dem $\gamma$-Kohlenstoffatom von Statten geht.

Da die Untersuchungen für die erstere Annahme gar keinen Anhaltspunkt geliefert haben, halte ich die zweite Annahme für die wahrscheinliche.

Um die Möglichkeit eines directen Austausches des Hydroxyls in $\alpha$-Stellung und des Wasserstoffs in $\gamma$-Stellung dem Verständniss näher zu bringen, ziehe ich zum Vergleich die Bildung der Brenztraubensäure aus der Glycerinsäure heran, bei welcher Reaction ein Platzwechsel von OH in $\beta$-Stellung und H in $\alpha$-Stellung stattfindet.

$$CH_2(OH) . CH(OH) . COOH \longrightarrow CH_2H . C\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} COOH \longrightarrow CH_3 . CO . COOH.$$

Dieser Uebergang der einen Säure in die andere lässt sich in zweierlei Weise interpretiren:

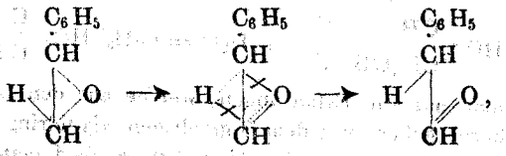
$$1.\quad \begin{matrix} CH_2\,OH \\ CH\,OH \\ COOH \end{matrix} - H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ C . OH \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ COOH \end{matrix} .$$

2. Durch die Untersuchungen von Zincke[1]) wird gezeigt, dass Phenylglykol mit Schwefelsäure zuerst Phenyläthylenoxyd giebt, welch' letzteres weiter durch Schwefelsäure überführbar ist in Phenyläthylaldehyd:

$$C_6H_5 . CH(OH) . CH_2 . OH \longrightarrow C_6H_5 . \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CH_2 \longrightarrow C_6H_5 . CH_2 . CH{:}O.$$

[1]) Diese Berichte 11, 1402.

Diese letztere Umlagerung lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



d. h. es werden, wie es das allgemeine Reactionsschema verlangt: $\begin{matrix} a & c \\ | & | \\ b & d \end{matrix} = \begin{matrix} a-c \\ | \\ b-d \end{matrix}$, zwei Bindungen gesprengt und zwei Neubindungen hervorgebracht. Diese Umlagerung ist als intramolekulare Reaction aufzufassen.

Mit Hülfe der Beobachtungen von Zincke würde der Uebergang von Glycerinsäure in Brenztraubensäure wie folgt zu formuliren sein:

$$CH_2(OH).CH(OH).COOH \longrightarrow CH_2.\underset{\diagdown O \diagup}{CH}.COOH \longrightarrow CH_3.CO.COOH.$$

Bei der Bearbeitung der Phenylglycidsäure habe ich Beobachtungen gemacht, welche einen solchen Uebergang in die Ketonsäure sehr wahrscheinlich machen.

Zieht man nun diese Erfahrungen zur Erklärung des Uebergangs der Gruppe

$$.CH(OH).CH.CH.OH \text{ in } .CH_2.CH.CO.$$

heran, so hat man hier die beiden Möglichkeiten der Wasserabspaltung:

$$.CH(OH).CH.CH(OH). \longrightarrow .HC.\underset{\diagdown O \diagup}{CH}.CH.$$

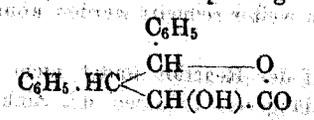
Diese letztere Gruppe müsste sich dann, wie die Gruppe

$$.\underset{\diagdown O \diagup}{CH}.CH. \text{ in } .CH_2.\underset{\diagdown O \diagup}{C}.,$$

umlagern in die Gruppe

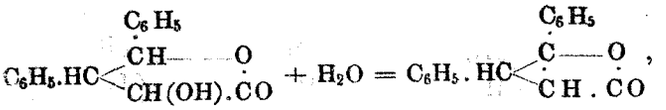
$$.CH_2.CH.CO.$$

Da aber diese Art der Wasserabspaltung bei dem Lacton:



nicht möglich ist, so halte ich diesen Gang der Reaction für ausgeschlossen.

Die zweite Möglichkeit der Wasserabspaltung ist die folgende:



und wenn man nun die Erfahrungen, welche aus den Beobachtungen Zincke's hervorgehen, von dem 3-gliedrigen Glycidring auf den analog constituirten Trimethylenring überträgt, so darf man die folgende Umlagerung erwarten:

analog zu

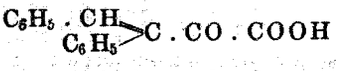
Auf diesem Wege gelingt es, die gemachten Beobachtungen auf bekannte Thatsachen zurückzuführen. Ich glaube, dass sich ähnliche Umlagerungen auch bei anderen 3-gliedrigen Ringsystemen nachweisen lassen werden. Dass auch das Trimethylen selbst, wenn auch schwerer als die hier in Betracht kommenden Abkömmlinge, dieser Umlagerung fähig ist, hat kürzlich Tanatar[1]) gezeigt.

Ueber die Constitution der Säure, $C_{16}H_{14}O_3$ (Schmp. 125°).

Für eine Säure der Formel $C_{16}H_{14}O_3$, welche leicht in die isomere Desylessigsäure übergeht und die Fähigkeit zeigt Brom zu addiren, kommen wesentlich die beiden Constitutionsformeln in Betracht:

1. $C_6H_5 . CH(C_6H_5) . C . CH(OH) . COOH$ 2. $C_6H_5 . C(OH)(C_6H_5) . CH . COOH$.

Die Entstehung einer Säure der Formel 1 wäre denkbar unter der Voraussetzung, dass bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig durch die Wirkung von Zinkacetat und Eisessig in erster Linie aus dem $\alpha$-Oxolacton die Säure:

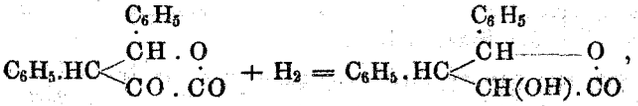


entstände, die dann weiter reducirt werden könnte zu einer Säure von der Formel 1.

Dieser Verlauf der Reaction findet nicht statt, denn das Oxolacton bleibt bei längerem Erhitzen mit Zinkacetat oder auch Zink-

[1]) Diese Berichte 29, 1297.

oxyd und Eisessig unverändert. Somit bleibt nur die Möglichkeit, dass auch mit Zinkstaub und Eisessig zuerst ein Hydroxylacton entsteht:



und dies letztere dann weiter in das Zinksalz der Säure $C_{16}H_{14}O_3$ übergeht.

Aus dem aufgespaltenen Lacton, d. h. der Dihydroxysäure, könnte unter Wasseraustritt eine Säure von Formel 1 gebildet werden.

Dieser Process ist aber desshalb sehr unwahrscheinlich, weil Schaak[1]) umgekehrt zeigen konnte, dass aus der analog Formel 1 constituirten Säure: $CH_3 . CH : CH . CH(OH) . COOH$ als erstes Umwandlungsproduct ein Hydroxylacton entsteht. Damit ist nachgewiesen, dass die Umlagerung von Säuren mit der Gruppe:

$$CH : CH . CH(OH) . COOH$$

über das Hydroxylacton erfolgt, und es ist nicht gut anzunehmen, dass in unserem Falle die Reaction umgekehrt von dem Hydroxylacton über die $\beta\gamma$-ungesättigte $\alpha$-Hydroxysäure stattfindet. Aus diesen Gründen muss ich die Formel 1 für unwahrscheinlich halten und nehme unter Vorbehalt für die Säure $C_{16}H_{14}O_3$ die Formel 2 an[2]).

Das durch Reduction aus dem $\alpha$-Oxolacton entstehende Hydroxylacton enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome und muss somit in vier inactiven, stereoisomeren Modificationen erhalten werden können. Zwei derselben sind die oben beschriebenen Hydroxylactone (Schmp. 127 und 170°). Bei Annahme meiner Ansicht über die intramolekulare Wasserabspaltung von $\alpha$- nach $\gamma$-Stellung müssen diese beiden Hydroxylactone die in Action tretenden Theile: Wasserstoff und Hydroxyl auf derselben Seite des Lactonringes enthalten, da die Umwandlung bei geschlossenem Ring stattfindet. Die anderen zwei Modificationen des Hydroxylactons müssen dagegen dieselben Theile auf verschiedenen Seiten des Lactonringes enthalten und können daher die angenommene Wasserabspaltung nur nach Aufspaltung des Lactonringes zeigen.

Da ein Zusammenhang zwischen den aufgefundenen Hydroxylactonen und der Säure $C_{16}H_{14}O_3$ nicht nachgewiesen werden konnte, bleibt nur die Annahme, dass die Säure $C_{16}H_{14}O_3$ und das Hydroxylacton, aus dem sie entstanden gedacht werden muss, einer anderen stereochemischen Reihe angehören. D. h. das als Zwischenproduct

[1]) Dissertation, Ann. d. Chem. 299, 1.

[2]) In der Dissertation von Hrn. Lux waren wir nicht in der Lage, auf eine Besprechung der Formel 2 einzugehen.

angenommene, durch Zink und Eisessig entstehende Lacton muss in Bezug auf Wasserstoff und Hydroxyl die *cis - trans* - Configuration zeigen. Durch die Aufspaltung des Lactonringes und Ueberführung in das Zinksalz der Dihydroxysäure wird dann die Wasserabspaltung in dem folgenden Sinne möglich:

$$C_6H_5.CH(OH).\underset{\cdot}{C}H.CH(OH).COOH - H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 . C . OH \\ \\ C_6H_5 . CH \end{matrix} > CH . COOH.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5$$

Dass die Entstehung stereoisomerer Körper durch die Art der Reduction beeinflusst wird, ist bekannt.

Bei einer Säure der Formel 2 lässt sich die Beobachtung, dass sie bei kurzem Erwärmen mit Salzsäure zum Theil unverändert bleibt, zum anderen Theil in das ungesättigte Lacton und die Desylessigsäure übergeht, leicht verstehen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C . OH \\ \\ C_6H_5 . CH \end{matrix} > CH . COOH \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . C . OH \\ \| \\ C_6H_5 . C . CH_2 . COOH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C \\ \\ C_6H_5 . C \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \qquad\qquad C_6H_5 . CO . CH . CH_2 . COOH$$

Ich denke mir, dass die von Schaak[1]) beobachtete flüchtige Säure, welche nach Fittig[2]) die Formel

$$CH_3 . CH : C : CH . COOH$$

haben soll, in ihrer Constitution unserer Säure $C_{16}H_{14}O_3$ entspricht und ebenfalls aus der stereoisomeren Modification der Dihydroxysäure entstanden ist. Eine Säure der obigen Constitution als Zwischenglied bei der Umlagerung anzunehmen, halte ich für ausgeschlossen, da eine derartige, doppelt ungesättigte Säure in unserem Falle wegen der in $\beta$-Stellung befindlichen Phenylgruppe nicht möglich ist.

Besonders möchte ich darauf hinweisen, dass nach der Beobachtung von Schaak, wonach aus seiner ungesättigten Säure in erster Phase ein Hydroxylacton entsteht, anzunehmen ist, dass die für die Umlagerung wichtige Gruppe nicht

$$. CH : \underset{\cdot}{C} . CH . OH, \text{ sondern die Gruppe}$$
$$. \underset{\cdot}{C}H . \underset{\cdot}{C} . \underset{\cdot}{C}H . \text{ ist, welch letztere Gruppe}$$
$$\quad OH \quad H \quad OH$$

aus ersterer entsteht.

---

[1]) loc. cit. [2]) Ann. d. Chem. 299, 8.

Ich bin nicht der Ansicht, dass durch die vorstehenden Betrachtungen eine definitive Erklärung für die merkwürdige Umlagerung gefunden ist, wohl aber glaube ich, dass durch dieselben neue Gesichtspunkte gewonnen sind, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind, und ich hoffe, bald weiteres Material zur Lösung dieser Frage beibringen zu können.

---

**383. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine merkwürdige Umwandlung einer α-Ketonsäure in die zugehörige α-Amidosäure.**

(Eingegangen am 12. August.)

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure entsteht, wie ich bereits mitgetheilt[1]) habe, ein indifferenter Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2O_2$. Für die Bildung dieses Körpers hat man die Gleichung aufzustellen:

$$2\,C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,COOH + 2\,NH_3 = C_{17}H_{18}N_2O_2 + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Dieser Körper geht durch Erwärmen mit Natronlauge quantitativ in eine Säure $C_{17}H_{17}NO_3$ über:

$$C_{17}H_{18}N_2O_2 + H_2O = C_{17}H_{17}NO_3 + NH_3.$$

Diese Säure endlich zerfällt mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr quantitativ in Phenylalanin und Phenylessigsäure:

$$C_{17}H_{17}NO_3 + H_2O = C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,CH(NH_2)\,.\,COOH + C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,COOH.$$

Auf Grund dieses Verhaltens, welches meinen Erfahrungen nach genau mit dem Verhalten des von mir auf synthetischem Wege gewonnenen Benzoylphenylalanins übereinstimmt, stellte ich für die Säure, welche sich durch ein in Wasser sehr schwer lösliches Natriumsalz auszeichnet und entgegen einer früheren Angabe[2]) nicht bei 131°, sondern bei 126° schmilzt, die folgende Constitutionsformel auf:

$$C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,\underset{\displaystyle COOH}{CH}\,.\,NH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5$$

und sprach den Körper $C_{17}H_{18}N_2O_2$ als deren Amid an, da er aus dem Ester der Säure durch Ammoniak entsteht.

Die Bildung des Phenylacetylphenylalanins aus der Phenylbrenztraubensäure und Ammoniak erscheint auf den ersten Blick wenig verständlich, und es war daher wünschenswerth, diese Säure auf einem anderen, leicht verständlichen Wege synthetisch zu gewinnen

---

[1]) Diese Berichte 30, 2976.

[2]) Diese Berichte 17, 1616.

und so den definitiven Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Constitution zu bringen.

Wie ich früher aus Benzaldehyd und Hippursäure die Benzoylamidozimmtsäure und daraus durch Reduction das Benzoylphenylalanin erhielt, so durfte ich erwarten, durch Condensation der Phenacetursäure mit Benzaldehyd die Phenylacetylamidozimmtsäure und daraus durch Reduction das nach obiger Formel constituirte Phenylacetylphenylalanin zu erhalten, welches, die Richtigkeit meiner früheren Auseinandersetzung vorausgesetzt, identisch sein musste mit der Säure $C_{17}H_{17}NO_3$.

In Gemeinschaft mit Hrn. Kunlin habe ich die Condensation von Benzaldehyd mit Phenacetursäure ausgeführt. Bei derselben entsteht ein schwach gelb gefärbter, indifferenter Körper, der auf Grund seiner Eigenschaften und seiner Analysen, sowie auf Grund der Analogie mit dem früher von mir näher untersuchten Lactimid aus Benzaldehyd und Hippursäure, durch die Formel:

$$C_6H_5 . CH : \underset{\displaystyle CO}{\overset{\displaystyle \diagup}{C}} . N . CO . CH_2 . C_6H_5$$

auszudrücken ist.

Bei der Aufspaltung mit Natronlauge auf dem Wasserbad wird eine prachtvoll krystallisirte Säure erhalten von der Formel:

$$C_6H_5 . CH : \underset{\displaystyle NH . CO . CH_2 . C_6H_5}{\overset{\displaystyle \diagdown}{C} . COOH}$$

Diese Säure zeichnet sich durch ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz aus.

Zur Reduction wurde diese Säure in verdünnter Soda gelöst und zu dieser Lösung Natriumamalgam (4-proc.), unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure, in kleinen Stücken hinzugegeben. Kaum befand sich ein Stück Natriumamalgam einige Zeit in der Lösung, so zeigte es sich mit einer weissen Salzschicht überzogen, ein Zeichen, dass durch die Reduction ein sehr schwer lösliches Natriumsalz gebildet wird. Diese Wahrnehmung war mir ein Beweis, dass ich auf dem richtigen Wege war, da die von mir als Phenylacetylphenylalanin angesprochene Säure ein so ausserordentlich schwer lösliches Natriumsalz giebt.

Als etwa das Dreifache der zur Reduction nothwendigen Menge Natriumamalgam zugegeben und die vollständige Zersetzung des Amalgams durch gelindes Erhitzen herbeigeführt war, wurde unterbrochen. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung wurde nach der Filtration mit Salzsäure gefällt. Die entstandene Säure schied sich erst ölig ab, wurde aber alsbald fest. Nach sorgfältiger Reinigung der Säure zeigte dieselbe genau den gleichen Schmp. 126° wie die aus der Phenylbrenztraubensäure erhaltene Säure, mit welcher sie auch

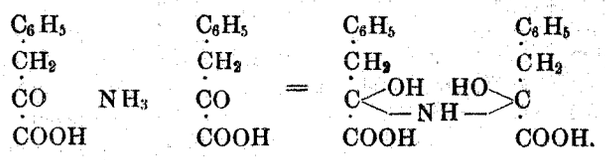
sonst in allen Eigenschaften übereinstimmte. Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}NO_3$.

Damit ist also auch für die aus der Phenylbrenztraubensäure erhaltene Säure die oben angegebene Constitutionsformel bewiesen.

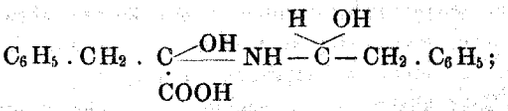
Abgesehen von der Amidbildung, welche einen secundären Process darstellt, ist die Entstehung des Phenylacetylphenylalanins aus Phenylbrenztraubensäure und Ammoniak durch die Gleichung auszudrücken:

$$2C_6H_5 . CH_2 . CO . COOH + NH_3 = C_{17}H_{17}NO_3 + CO_2 + H_2O.$$

2 Mol. Phenylbrenztraubensäure können mit 1 Mol. Ammoniak kaum anders als wie folgt zusammentreten:



Wenn die Kohlensäure nicht schon vorher abgeschieden wurde, so muss sie sich jetzt aus obigem Product abspalten unter Bildung von:



dann muss Hydroxyl in $\alpha$-Stellung mit Wasserstoff in $\gamma$-Stellung Platz wechseln, und das Phenylacetylphenylalanin ist fertig. Den Vorgang dieses Platzwechsels denke ich mir genau analog wie bei der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Umlagerung, von welcher Umlagerung die vorliegende nur dadurch unterschieden ist, dass die beiden hydroxylirten Kohlenstoffatome in diesem Falle statt durch ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom getrennt sind.

Auch der leichte Uebergang von Glyoxylsäure in Oxalsäure und Glykolsäure, sowie die Bildung von Benzoësäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd lässt sich, wie mir scheint, auf ähnliche Weise erklären.

## 384. Eduard Buchner: Ueber Pseudophenylessigsäure.

[Dritte Mittheilung. Aus dem chem. Laborat. der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Untersuchung der Pseudophenylessigsäure, deren Ester durch Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol entsteht, ergab sich zunächst die einfachere Aufgabe, die Constitution der isomeren $\alpha$-Isophenylessigsäure[1]) zu ermitteln, welche durch Verseifen des Pseudophenylacetamids mit Alkalien gebildet wird. Die $\alpha$-Isophenylessigsäure, $C_7H_7 . CO_2H$, Schmp. 71°, enthält drei doppelte oder gleich diesen leicht sprengbare, einfache Bindungen; denn man gelangt sowohl durch Anlagerung von sechs Wasserstoffatomen wie von drei Molekülen Bromwasserstoff zu Producten, welche gegen alkalische Permanganatlösung beständig sind. Da die gesättigte Hexahydroisophenylessigsäure noch zwei Wasserstoffatome weniger besitzt als Octansäure, muss sie einen Kohlenstoffring enthalten. In der That ist dieselbe, wie der directe Vergleich der Amide ergab, identisch mit Cycloheptancarbonsäure, welche unter dem Namen Suberancarbonsäure von A. Spiegel und eingehender, gemeinschaftlich mit A. Jacobi, von mir kürzlich beschrieben wurde. Die $\alpha$-Isophenylessigsäure stellt demnach, wenn man von der wenig wahrscheinlichen Möglichkeit absieht, dass in ihrem Siebenring *m*- oder *p*-Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen vorkommen, eine Cycloheptatriëncarbonsäure vor.

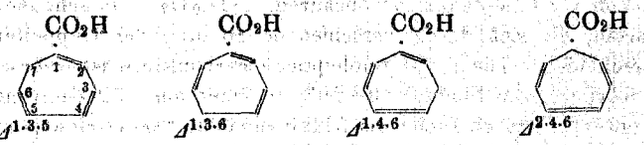
Durch Ueberhitzen von Pseudophenylessigester und Verseifen erhält man, nach Untersuchungen von F. Lingg[2]), ein drittes Isomeres, die sogenannte $\beta$-Isophenylessigsäure, $C_7H_7 . CO_2H$, Schmp. 55—56°. Auch diese ist eine Cycloheptatriëncarbonsäure, denn sie liefert als Hexahydroproduct ebenfalls Cycloheptancarbonsäure, ferner, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt wird, mit Bromwasserstoff schon in der Kälte das Dihydrobromid der $\alpha$-Isophenylessigsäure, endlich mit Brom in Eisessiglösung das gleiche Tetrabromid, wie jene.

Die Isophenylessigsäuren zeigen interessante Beziehungen zu Abbauproducten der Cocaalkaloïde, welche von Einhorn[3]) in Gemeinschaft mit Tahara, A. Friedländer und Willstätter als sogenannte *p*-Methylendihydrobenzoësäuren beschrieben wurden. Nachdem ich zusammen mit A. Jacobi[4]) auf die grosse Aehnlichkeit eines Derivates dieser Säuren mit Cycloheptencarbonsäure hingewiesen hatte, kommt neuestens Willstätter auf Grund von Oxydationsversuchen dazu, die *p*-Methylendihydrobenzoësäuren auch als Cycloheptatriëncarbonsäuren

[1]) Diese Berichte **30**, 632; **31**, 402.
[2]) Buchner und Lingg, diese Berichte **31**, 402.
[3]) Diese Berichte **26**, 324; **27**, 2823. Ann. d. Chem. **280**, 96.
[4]) Diese Berichte **31**, 399.

zu betrachten. Thatsächlich hängen die Isophenylessigsäuren mit den *p*-Methylendihydrobenzoësäuren auf's Innigste zusammen. Die *α*-Isophenylessigsäure giebt, mit Bromwasserstoffeisessig erhitzt, dasselbe *p*-Toluylsäuredihydrobromid, welches die *p*-Methylendihydrobenzoësäure vom Schmp. 32° schon in der Kälte liefert; durch Brom entsteht ferner aus dieser *α*-Isophenylessigsäure neben einem besonderen Tetrabromid auch jenes vom Zersetzungspunkt 176°, das Einhorn und Willstätter aus der *p*-Methylendihydrobenzoësäure erhalten haben. Die *β*-Isophenylessigsäure, Schmp. 55—56°, und ihr Amid, Schmp. 98°, zeigen denselben oder nahezu denselben Schmelzpunkt, wie die *p*-Methylendihydrobenzoësäure von Einhorn und Friedländer und ihr Amid, worauf neuerdings auch Willstätter[1]) hingewiesen hat. Endlich geht sowohl *α*- wie *β*-Isophenylessigsäure bei 48 Stunden langem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in ein flüssiges Isomeres, die *γ*-Isophenylessigsäure, über, deren Amid bei 94—97° schmilzt; Einhorn und Willstätter haben auf dem nämlichen Wege die *p*-Methylendihydrobenzoësäuren, Schmp. 32° und 55°, in das gleiche ölige Isomere (Schmp. des Amids 90°) verwandelt. An der engen Zusammengehörigkeit bezw. Identität der Isophenylessigsäuren und der *p*-Methylendihydrobenzoësäuren ist demnach nicht mehr zu zweifeln; sie alle sind Cycloheptatriëncarbonsäuren.

Von solchen Säuren sind nach der Theorie 4 Isomere zu erwarten, welche sich durch die Stellung der Doppelbindungen unterscheiden:




Cycloheptatriëncarbonsäuren.

In der That sind bereits vier Säuren dieser Constitution bekannt; vermuthungsweise lässt sich auch angeben, welchem Schema jeder von diesen Körpern entsprechen wird. Einer derselben, nämlich die flüssige Säure, entsteht aus den drei anderen durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge; sie dürfte also die Doppelbindungen möglichst benachbart zur Carboxylgruppe enthalten und $\Delta^{1,3,6}$-Säure sein. Ein zweites von den 4 Isomeren, und zwar die Säure vom Schmp. 33°, geht bei der Behandlung mit Alkalien nach Einhorn und Willstätter successive in das dritte Isomere Schmp. 55° und endlich in die $\Delta^{1,3,6}$-Säure über; die Säure vom Schmp. 33° wird demnach $\Delta^{2,4,6}$-Cycloheptatriëncarbonsäure sein, welche unter Wanderung der $\Delta^{2}$-Doppelbindung zunächst in das dritte Isomere, die

[1]) Diese Berichte 31, 1547.

$\Delta^{1,4,6}$-Säure, Schmp. 55°, übergeht. Für das letzte Isomere, Schmp. 71°, bleibt somit nur noch das Schema der $\Delta^{1,3,5}$-Säure übrig. Bevor indess wirkliche Beweise für die Stellung der doppelten Kohlenstoffbindungen in den einzelnen Isomeren erbracht sind, ist es vielleicht zweckmäfsiger, sie als $\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$- und $\delta$-Cycloheptatriëncarbonsäure zu unterscheiden.

Cycloheptatriëncarbonsäuren, $C_8H_8O_2$.

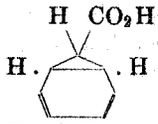
| | Frühere Bezeichnung | Darsteller | Schmp. der Säure | Schmp. des Amids |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha$-Säure | $\alpha$-Isophenylessigsäure | Buchner | 71° | 129° |
| $\beta$-Säure | *p*-Methylendihydrobenzoësäure | Einhorn und Friedländer | 55° | 101° |
| | $\beta$-Isophenylessigsäure | Buchner und Lingg | 55° | 98° |
| $\gamma$-Säure | *p*-Methylendihydrobenzoësäure | Einhorn und Willstätter | flüssig | 90° |
| | $\gamma$-Isophenylessigsäure | Buchner | » | 94—96° |
| $\delta$-Säure | *p*-Methylendihydrobenzoësäure | Einhorn und Tahara | 32° | 125.5° |

Von Cycloheptadiëncarbonsäuren, $C_8H_{10}O_2$, sind acht Isomere zu erwarten, die sich durch verschiedene Stellung der Doppelbindungen unterscheiden. Die $\Delta^{1,6}$-Cycloheptadiëncarbonsäure ist wahrscheinlich der Körper vom Schmp. 49—50°, welcher aus 1, 2-Dibromsuberancarbonsäure[1]) durch kochendes Alkali entsteht. Von Cycloheptencarbonsäuren, $C_8H_{12}O_2$, sind nur vier Isomere vorauszusehen; $\Delta^1$-Säure ist die Suberencarbonsäure, Schmp. 53°, identisch mit der sogenannten $\Delta^1$-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure von Einhorn und Willstätter; hierher gehören ferner die beiden anderen flüssigen, sogenannten Aethylcyclopentencarbonsäuren dieser Autoren.

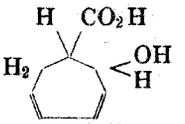
Behufs Feststellung der Constitution der Pseudophenylessigsäure bedarf es noch weiterer Versuche, doch lassen sich die bisherigen Resultate mit den früheren Annahmen recht wohl vereinbaren, wonach diese Säure eine Combination eines Sechsringes mit einem Trimethylenring, bezw. ein siebengliedriges System mit einer Metabindung enthält[2]). Pseudophenylacetamid giebt bei kurzem Kochen mit Natronlauge glatt $\alpha$-Isophenylessigsäure vom Schmp. 71°, welche oben als

[1]) s. die Mittheilung von Buchner und Jacobi in diesem Heft (S. 2004).
[2]) Diese Berichte **29**, 108.

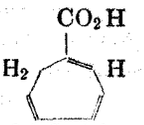
$\Delta^{1,3,5}$-Cycloheptatriëncarbonsäure bezeichnet wurde. Dieser Uebergang lässt sich unter Zugrundelegung der eben beschriebenen Constitution der Pseudophenylessigsäure leicht erklären:




Pseudophenylessigsäure




Zwischenproduct




$\Delta^{1,3,5}$-Cycloheptatriëncarbonsäure.

*Reduction der Isophenylessigsäure.*

Das Isophenylessigsäuredihydrobromid, Schmp. 164°, welches als Ausgangsmaterial für die Reduction dient, entsteht sowohl aus der $\alpha$-, wie aus der $\beta$-Isophenylessigsäure durch Einwirkung von gesättigtem Bromwasserstoffeisessig in der Kälte[1]). Zunächst behandelt man dasselbe entweder mit Natriumamalgam in kochender, wässriger Lösung unter Kohlensäureeinleiten oder mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure unter starker Kühlung. In ersterem Falle resultirt durch Austausch der Bromatome gegen Wasserstoff eine bromfreie, ölige Verbindung, wahrscheinlich eine Cycloheptencarbonsäure, welche sich mit sehr schlechter Ausbeute in ein krystallisirtes Amid vom Schmp. 158—160° überführen lässt[2]); durch Natrium in siedender Amylalkohollösung und nachträgliche Behandlung mit Permanganat bei Gegenwart von Soda gelangt man weiter zu einer gesättigten, öligen Substanz, welche sich als Gemenge des gesuchten flüssigen Hexahydroproductes, der Cycloheptancarbonsäure, charakterisirt durch ihr Amid, mit einer krystallisirten Verbindung, $C_8H_{12}O_3$, erwies; beide sind unten beschrieben. Im zweiten Falle, bei der Reduction des Dihydrobromids in saurer Lösung, erhält man zunächst eine noch bromhaltige, krystallisirte, ungesättigte Säure, offenbar eine Bromcycloheptencarbonsäure, Schmp. 150—151°, welche durch Natrium bei der Temperatur des siedenden Amylalkohols ebenfalls in Cycloheptancarbonsäure übergeführt wird; das Nebenproduct $C_8H_{12}O_3$ konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Hexahydroisophenylessigsäureamid (Cycloheptanmethylsäureamid), $C_7H_{13}.CONH_2$.

Die Trennung der flüssigen Cycloheptancarbonsäure von dem krystallisirten Nebenproduct gelang bei den vorliegenden geringen Mengen nur unvollkommen. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure

[1]) Diese Berichte 30, 686; vergl. ferner die nächstfolgende Abhandlung.

[2]) Dasselbe ist wohl identisch mit dem sogen. $\Gamma\alpha$-$\Delta^2$-1.4-Aethylcyclopentencarbonsäureamid von Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 131.

mit Phosphorpentachlorid und concentrirtem Ammoniak in das Amid übergeführt; der Schmelzpunkt desselben lag nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, wobei farblose Blättchen und flache Nadeln erhalten werden, bei 186—188° und erhöhte sich bei nochmaligem Umkrystallisiren auf 187—189°. Der Körper ist, in Sodalösung suspendirt, gegen Permanganat beständig und gab die erwarteten Analysenzahlen[1]).

$C_8H_{15}NO$. Ber. C 68.09, H 10.64.
Gef.[2]) » 68.28, 68.05, » 10.68, 10.69.

Der Körper hat gleiche Zusammensetzung und zeigte beim directen Vergleiche grösste Aehnlichkeit mit Suberancarbonsäureamid (Cycloheptancarbonsäureamid), dessen Schmelzpunkt (193—195°) allerdings um einige Grade höher liegt. Um die Frage nach der Identität sicher zu entscheiden, wurden die gleichen Quantitäten beider Substanzen gemischt; der Schmelzpunkt des Gemenges lag nun bei 189—192°, also genau in der Mitte. Ferner gelang es durch Destilliren einer kleinen Menge des Hexahydroisophenylessigsäureamids im Vacuum und Umkrystallisiren des Destillats aus kochendem Wasser ein Product vom Schmelzpunkt 192 — 193° zu erhalten. Ein Zweifel an der Identität zwischen dem Hexahydroamid und dem Amid der Suberancarbonsäure ist somit ausgeschlossen, beide sind Cycloheptancarbonsäureamid.

### Festes Nebenproduct, $C_8H_{12}O_3$.

Die Darstellung dieser krystallisirten Substanz findet sich oben erwähnt; zur Trennung von der öligen Cycloheptancarbonsäure werden die Krystalle mehrmals mit Aether-Ligroïn gewaschen und schliesslich zweimal aus siedendem Aether umkrystallisirt. Der Körper bildet kleine, farblose Prismen, reagirt in Aetherlösung sauer und wird, in Soda gelöst, von Permanganat nicht angegriffen. Schmp. 125—126°. Es kommt ihm nicht, wie früher[3]) vermuthet, die Formel $C_6H_{10}O_2$, sondern die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_3$ zu.

$C_8H_{12}O_3$. Ber. C 61.55, H 7.69.
Gef. » 61.65, 60.92, 61.28, » 8.11, 7.80, 7.96.

Ueber die Constitution dieser Verbindung lässt sich annehmen, dass sie vielleicht aus dem Isophenylessigsäuredihydrobromid unter Ersatz der Bromatome durch Hydroxyl, Hydrirung und schliessliche Wasserabspaltung entstanden ist, gemäss der Gleichung:

$$C_7H_9Br_2 . CO_2H + 2\,H_2O + H_2 = C_7H_{11}(OH)_2 . CO_2H$$
$$+ 2\,HBr = C_7H_{11}O . CO_2H + 2\,HBr + H_2O.$$

[1]) Stickstoffbestimmung s. diese Berichte 30, 633.

[2]) Die beiden Analysen wurden mit von einander unabhängigem Material ausgeführt.

[3]) Diese Berichte 30, 633.

Krystallisirte Bromcycloheptencarbonsäure, $C_7H_{10}Br . CO_2H$.

Diese Verbindung entsteht durch Eintragen von Zinkstaub (3 Theile) und alkoholischer Salzsäure in die Lösung des Isophenylessigsäuredihydrobromids (1 Theil) in absolutem Alkohol, wobei durch Einstellen in eine Kältemischung gekühlt wird. Nach 3 Stunden giesst man das Product in viel Wasser und krystallisirt die ausgeschiedene feste Säure einige Male aus 25-procentigem Sprit um. Die Substanz ist bromhaltig, wird von alkalischer Permanganat-Lösung momentan oxydirt und schmilzt bei 150—151°. Calcium- und Baryum-Salz sind leicht, Silber-, Mercuro-, Blei- und Kupfer-Salz schwer löslich. Analysirt wurde das Amid, erhalten in der gewöhnlichen Weise mittels Phosphorpentachlorid; in Aether ziemlich schwer löslich, bildet es, daraus zwei Mal umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 134—135°; aus kochendem Wasser scheidet es sich erst ölig, dann in langen flachen Nadeln aus.

$C_7H_{10}Br . CONH_2$. Ber. C 44.03, H 5.50, N 6.42, Br 36.70.
Gef. » 44.36, » 5.75, » 6.71, 6.70, » 36.56.

*α-Isophenylessigsäure und Bromwasserstoff bei 100°.*

Während beim Auflösen der α-Isophenylessigsäure in der 8-fachen Menge mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig nach dem Stehen während einiger Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich das Dihydrobromid vom Zersetzungspunkt 164° ausscheidet, erhält man nach 3-stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° als directe, allmählich krystallisirende Ausscheidung ein ungesättigtes Dihydrobromid vom Zersetzungspunkt 153°; in der Mutterlauge findet sich ferner ein gesättigtes Trihydrobromid, Schmp. 199°, vor. Das Dihydrobromid erwies sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem gleich schmelzenden, von Einhorn und Willstätter[1]) beschriebenen

*p*-Toluylsäuredihydrobromid (Dibromtetrahydro-*p*-toluylsäure).

Wird mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Das reine Product giebt, ganz wie es die genannten Autoren beschreiben, bei 3-stündigem Kochen mit wässriger Natronlauge *p*-Toluylsäure, die, aus verdünntem Sprit umkrystallisirt, bei 175—176° schmelzende Prismen bildet.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.59, H 5.88.
Gef. » 70.41, » 6.05.

Zur weiteren Identificirung wurde der Rest der Substanz in alkalischer Lösung mit Permanganat auf dem Wasserbade oxydirt, und die nach dem Ansäuern ausfallende, unlösliche Säure in den Methyl-

[1]) Ann. d. Chem. 280, 152.

ester verwandelt. Erhalten wurden aus Aethylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 141°, also unzweifelhaft der erwartete Terephtalsäuremethylester.

Trihydrobromid der Isophenylessigsäure (Tribromcycloheptanmethylsäure).

Die beim Concentriren der Mutterlauge vom *p*-Toluylsäuredihydrobromid sich ausscheidenden Krystallkrusten wurden ein paar Mal aus Aether umkrystallisirt. Man erhält farblose Rhomben, welche bei 199° unter geringer Zersetzung schmelzen. Dem Bromgehalt nach ist der Körper durch Addition von 3 Molekülen Bromwasserstoff an das Ausgangsproduct, also unter Sättigung sämmtlicher Doppelbindungen der Isophenylessigsäure, entstanden, womit seine Beständigkeit gegen Permanganat in alkalischer Lösung übereinstimmt.

$C_8H_{11}O_2Br_3$. Ber. Br 63.33. Gef. Br 63.39.

Mein Privatassistent, Hr. Dr. Wilh. Braren, hat sich durch geschickte und sachkundige Beihülfe um diese Untersuchungen sehr verdient gemacht.

## 385. Eduard Buchner und Ferdinand Lingg: Ueber β-Isophenylessigsäure (β-Cycloheptatriënmethylsäure).

[Zweite Mittheilung. Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Beim Ueberhitzen von Pseudophenylessigester im luftleeren Einschmelzrohr tritt eine Umlagerung ein, welche zu einem isomeren Ester führt[1]). Die durch Verseifen des letzteren erhaltene, sogenannte β-Isophenylessigsäure ist ausserordentlich verschieden von der Pseudophenylessigsäure und unterscheidet sich auch von der ihr näherstehenden, isomeren α-Isophenylessigsäure, welche beim Kochen von Pseudophenylacetamid mit wässrigem Alkali gebildet wird. Wie in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilt, ist das Verhältniss zwischen α- und β-Isophenylessigsäure nunmehr aufgeklärt; sie sind beide Cycloheptatriëncarbonsäuren. Bevor über die Stellung der drei Doppelbindungen in diesen Körpern Sicheres bekannt ist, sollen sie als α- und β-Cycloheptatriëncarbonsäuren bezeichnet werden.

Die Auffindung der β-Isophenylessigsäure bleibt für die weiteren Untersuchungen von grossem Werth, da nunmehr die sehr zeitrau-

[1]) Diese Berichte 31, 402.

bende und schlechte Ausbeuten liefernde Darstellung des Pseudophenylacetamids umgangen werden kann; aus 100 g Diazoessigester sind etwa 40 g Pseudophenylessigester und daraus 18 g krystallisirte $\beta$-Isophenylessigsäure zu erhalten.

Im Folgenden werden das Dihydrobromid der $\beta$-Säure, die Bromadditionsproducte der $\beta$- und der $\alpha$-Säure und schliesslich die Ueberführung der $\beta$-Säure in ein neues Isomeres, die $\gamma$-Cycloheptatriëncarbonsäure, beschrieben.

### Dihydrobromid aus $\beta$-Isophenylessigsäure (Dibromcycloheptencarbonsäure), $C_7H_9Br_2 . CO_2H$.

$\beta$-Säure wird in dem achtfachen Gewicht gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig aufgelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich nach einigen Tagen krystallinische Krusten aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 164° unter geringer Zersetzung schmelzen. Der Körper ist identisch mit dem früher beschriebenen $\alpha$-Isophenylessigsäuredihydrobromid[1]). Die Stellung der Bromatome bleibt noch zu ermitteln. Durch Kochen mit Natronlauge war kein krystallinisches Product zu erhalten.

$C_8H_{10}Br_2O_2$. Ber. C 32.22, H 3.36, Br 53.69.
Gef. » 32.84, 32.83, » 3.56, 3.46, » 53.95, 53.92.

### Tetrabromid der Isophenylessigsäure (Tetrabromcycloheptencarbonsäure), $C_7H_7Br_4 . CO_2H$.

Je 1 g $\beta$-Säure wird in 1 g Eisessig gelöst und die berechnete Menge Brom (2.6 g) tropfenweise ohne Kühlung eingetragen. Die Masse erwärmt sich sehr stark und geräth in's Sieden; gleichzeitig ist etwas Bromwasserstoffentwickelung zu bemerken. Nach mehreren Tagen haben sich neben einem Oel Krystalle abgeschieden, die mit einem Gemenge von Eisessig und einem halben Volum Ameisensäure gewaschen werden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig erhält man Prismen, die bei 190° gelblich werden und bei 194° unter völliger Zersetzung schmelzen. Die Lösung dieser Substanz in überschüssiger Soda entfärbt Permanganat momentan.

Dasselbe Product, aber etwas weniger rein, bildet sich bei gleicher Behandlung der $\alpha$-Isophenylessigsäure; erst nach dreimaligem Umkrystallisiren war der Zersetzungspunkt auf 192° gestiegen. Die letzteren zwei Brombestimmungen sind mit so gewonnenem Material von Hrn. Dr. Braren freundlichst ausgeführt.

$C_8H_8O_2Br_4$. Ber. Br 70.17.
Gef. » 69.72, 70.11, 69.90, 70.41, 70.01.

[1]) Diese Berichte 30, 636.

In den Mutterlaugen der Darstellung aus $\alpha$-Säure fand sich noch ein

Zweites Tetrabromid der $\alpha$-Isophenylessigsäure,

wogegen ein solches bei Anwendung von $\beta$-Säure nicht nachgewiesen werden konnte. Der neue Körper schmilzt nach viermaligem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig, in welchem er viel löslicher ist als das Isomere, bei 176—178° unter völliger Zersetzung und dürfte sehr wahrscheinlich identisch sein mit dem von Einhorn und Willstätter[1]) beschriebenen Tetrabromid der sogenannten $p$-Methylendihydrobenzoësäure vom Zersetzungspunkt 174—175°.

$C_8H_8O_2Br_4$. Ber. Br 70.17.
Gef. » 69.39, 69.69.

$\gamma$-Isophenylessigsäure ($\gamma$-Cycloheptatriëncarbonsäure).

Während die $\beta$-Isophenylessigsäure durch kürzeres Kochen mit wässrigem Alkali nur wenig verändert wird, gelingt die Ueberführung in ein flüssiges Isomeres, die $\gamma$-Säure, durch 48 Stunden dauerndes Sieden mit alkoholischem Kali, also genau auf demselben Wege, den Einhorn und Willstätter[2]) zur Umlagerung von zwei $p$-Methylendihydrobenzoësäuren in ein drittes flüssiges Isomeres angewandt haben. Die $\gamma$-Cycloheptatriëncarbonsäure bleibt ölig auch auf Aussaat von etwas $\beta$-Säure hin und liefert mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak ein Amid, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser und hernach noch einmal aus Aether bei 90—91° schmolz; dieser Schmelzpunkt stieg bei weiterem zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether auf 94—97°. Das Amid der $\beta$-Isophenylessigsäure schmilzt bei 98°. Es war daher noch ein besonderer Versuch nöthig, um zu beweisen, dass die beiden Körper nicht identisch sind. In der That lag der Schmelzpunkt eines Gemenges aus gleichen Theilen der beiden Substanzen bei 84—88°, also 10° unter dem Schmelzpunkt der Componenten; von einer Identität kann daher keine Rede sein.

Dagegen ist die $\gamma$-Isophenylessigsäure ($\gamma$-Cycloheptatriëncarbonsäure) sicher identisch mit der flüssigen $p$-Methylendihydrobenzoësäure von Einhorn und Willstätter[3]), für deren Amid der wohl etwas zu niedere Schmp. 90° angegeben wird.

Die Darstellung der $\gamma$-Säure ist genau die von diesen Autoren empfohlene; die Säure bildet, im Vacuum destillirt, ein hellgelbes Oel. Zur Charakterisirung wurde sie in das Amid übergeführt, welches in Aether sehr viel leichter löslich ist, als das $\beta$-Säureamid und daraus in

[1]) Ann. d. Chem. **280**, 125. [2]) Diese Berichte **27**, 2827.
[3]) Diese Berichte **27**, 2827.

schimmernden Blättchen erhalten wird, während jenes Nadeln bildet. Aus heissem Wasser scheidet sich das γ-Amid erst ölförmig aus; an der Luft färbt es sich nach einiger Zeit gelb; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellgelber Farbe.

$C_7H_7.CONH_2$. Ber. C 71.12, H 6.67, N 10.37.
Gef. » 71.08, 71.08, » 6.78, 6.89, » 10.64.

## 386. Richard Möhlau: Ueber aromatische Azomethinverbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 15. August.)

Unter den Schiff'schen Basen nehmen die monomolekularen, gut krystallisirenden Producte der Einwirkung aromatischer Aldehyde auf primäre aromatische Amine insofern eine Sonderstellung ein, als sie in ausgeprägtem Maasse farbigen bezw. Farbstoff-Charakter zeigen.

Diese Eigenschaft verdanken sie der chromophoren Azomethingruppe, .N:CH., deren beide freie Valenzen mit aromatischen Kernen verbunden sind.

Von den Azokörpern lassen sie sich theoretisch durch Ersatz eines Stickstoffatoms der Azogruppe durch das gleichwerthige Methin .CH: ableiten.

| $C_6H_5.N:N.C_6H_5$ | $C_6H_5.CH:N.C_6H_5$ |
|---|---|
| Azobenzol | Benzylidenanilin |
| (orangegelb). | (hellgelb). |

Aber während die Azokörper schon in ihren einfachsten Gliedern eine kräftige Eigenfarbe besitzen und in deren Abkömmlingen ausgezeichnete Farbstoffe sind, erscheinen die entsprechenden Azomethinverbindungen vom Typus des Benzylidenanilins bei weitem farbschwächer und sind deren zur Salzbildung befähigte Derivate, obgleich ausgesprochene Farbstoffe, zu praktischer Verwendung in diesem Sinne nicht geeignet. Einen wesentlichen Hinderungsgrund bildet die leichte Spaltbarkeit in ihre Generatoren, Aldehyd und Amidbase, welche sie unter dem Einfluss von Mineralsäuren, zum Theil schon von Wasser, erfahren.

Auf den Farbstoffcharakter dieser rein aromatischen Azomethinverbindungen hat 1894 zuerst H. Weil[1]) aufmerksam gemacht, welcher fand, dass der Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd mit primären aromatischen

[1]) Diese Berichte 27, 3317.

Aminen nicht nur in neutraler, sondern auch in mineralsaurer Lösung Benzylidenverbindungen zu bilden vermag, welche als intensive Färbungen bezw. Niederschläge auftreten.

Diese Beobachtung lieferte die Erklärung[1]) für die Bildung und Constitution von Farbstoffen, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylanilin in stark salzsaurer Lösung (und in Gegenwart von Formaldehyd) erhalten worden waren[2]). Es zeigte sich, dass diese Farbkörper aus der Vereinigung von Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd mit *p*-Amidodimethylanilin und *p*-Phenylendiamin hervorgingen und dass bei dieser merkwürdigen Reaction der Dimethylamidobenzaldehyd aus Dimethylanilin und Formaldehyd, die Basen Amidodimethylanilin und Phenylendiamin aus Nitrosodimethylanilin und Salzsäure entstanden waren[3]).

Die Analogie in der Constitution der Azokörper und Azomethinverbindungen ermöglicht eine ähnliche Classification der letzteren.

Die Monoazo-, Disazo-Farbstoffe, die Amidoazo- und Oxyazo-Verbindungen, die Azofarbstoffe aus Carbonsäuren finden in der Azomethinreihe ihre entsprechenden Repräsentanten.

Die bisher dargestellten Glieder derselben lassen sich auf zwei Chromogene, die beide hellgelbfarbig sind, das Anhydrobenzaldehydanilin (Benzylidenanilin), $C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$, und das Disanhydrobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin, $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . N : CH . C_6H_5$, zurückführen, aus welchen man sie sich durch den Ersatz von Kernwasserstoff durch auxochrome Gruppen entstanden denken kann.

Die vorliegende Arbeit, bei deren Ausführung ich mich der Unterstützung Seitens der HHrn. Dr. A. Neubert und Dr. E. Castellaneta zu erfreuen hatte, wurde hauptsächlich in der Absicht unternommen, die namentlich in physikalischer Beziehung hervortretende Aehnlichkeit der Glieder beider Körperklassen an einigen weiteren Beispielen zu erläutern.

*1. Basische Azomethinverbindungen.*

Das dem *p*-Amidoazobenzol entsprechend zusammengesetzte Anhydro-*p*-amidobenzaldehyd-anilin (*p*-Amidobenzylidenanilin), $NH_2 . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$, wurde von Walther und Kausch[4]) aus *p*-Amidobenzaldehyd und Anilin dargestellt. Es krystallisirt gleich dem Amidoazobenzol in gelben Blättchen oder Nadeln. Sein salzsaures

[1]) F. Bender, diese Berichte 28, 109; R. Möhlau und A. Neubert, diese Berichte 28, 324.

[2]) R. Möhlau, diese Berichte 16, 2729; R. Möhlau und E. Fritzsche, diese Berichte 26, 1034.

[3]) R. Möhlau, diese Berichte 19, 2010.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 56, 111.

Salz bildet röthlich-gelbe Nadeln mit blauviolettem Flächenglanz; dessen Lösungsfarbe ist gelb gegenüber der lachsrothen des Amidoazobenzolchlorhydrates.

Das isomere Anhydro-benzaldehyd-*p*-phenylendiamin, $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . NH_2$, konnte bisher noch nicht gewonnen werden, da bei der Vereinigung von Benzaldehyd mit *p*-Phenylendiamin sofort das Disanhydro-benzaldehyd-*p*-phenylendiamin, $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . N : CH . C_6H_5$, gebildet wird.

Das dem Dimethyl-*p*-amidoazobenzol analoge Anhydro-benzaldehyd-*p*-amidodimethylanilin, $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$, wurde von Calm[1]) durch Vereinigung von Benzaldehyd mit *p*-Amidodimethylanilin erhalten. Gegenüber dem Azokörper besitzt es eine heller gelbe Farbe. Das von Weil[2]) erwähnte isomere Anhydro-dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-anilin, $(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH : N . C_6H_5$, dessen salzsaures Salz in Lösung eine grünlich-gelbe Farbe zeigt, ist gleichfalls hellgelb.

Anhydro-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-amidodimethylanilin,

$$\underset{(4)}{NH_2} . C_6H_4 . \underset{(1)}{CH} : \underset{(1)}{N} . C_6H_4 . \underset{(4)}{N(CH_3)_2}.$$

Zu dessen Gewinnung wurden 1.2 g *p*-Amidobenzaldehyd mit 4 g concentrirter Salzsäure und 3.3 g des Zinnchlorürdoppelsalzes des *p*-Amidodimethylanilins in 500 ccm Wasser in der Hitze gelöst, die Lösung in überschüssiges Ammoniak gegossen und filtrirt. Nach 24 Stunden hatten sich gelbe Krystalle des Condensationsproductes abgeschieden, welche aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt wurden.

$C_{15}H_{17}N_3$. Ber. C 75.31, H 7.11.
Gef. » 75.21, » 7.15.

Die Base bildet gelbe, zackige Blättchen oder Prismen vom Schmp. 191—192°, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, Pyridin und Dimethylanilin. In verdünnten Säuren löst sie sich mit orangegelber Farbe. Die Lösung wird aber bald hellgelb und dann farblos, da die Base in ihre Componenten gespalten wird.

Anhydro-dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-amidodimethylanilin,

$$\underset{(4)}{(CH_3)_2N} . C_6H_4 . \underset{(1)}{CH} : \underset{(1)}{N} . C_6H_4 . \underset{(4)}{N(CH_3)_2}.$$

Diese Verbindung wurde von Möhlau und Fritzsche durch Wechselwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin (100 g), Dimethylanilin (50 g), concentrirter Salzsäure (300 g) und Paraformaldehyd (50 g)

[1]) Diese Berichte 17, 2938. [2]) Diese Berichte 27, 3317.

erhalten[1]). F. Bender stellte sie dann durch Vermischen der Lösungen molekularer Mengen der Chlorhydrate von Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd und *p*-Amidodimethylanilin dar[2]). Wir gewannen sie in derselben Weise unter Benutzung des Zinndoppelsalzes des salzsauren Amidodimethylanilins. Das Gemisch färbte sich augenblicklich orangeroth. Auf Zusatz von Natriumacetatlösung schied sich das Zinndoppelsalz des Condensationsproductes als rother Niederschlag ab. Die mittels Ammoniak daraus in Freiheit gesetzte Base bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 229—230°.

In kleinen Mengen destillirt sie unzersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol.

$C_{17}H_{21}N_3$. Ber. C 76.40, H 7.86, N 15.73.
Gef. » 76.16, » 8.64, » 16.17.

Beim Liegen an säurehaltiger Luft färbt sie sich schnell roth. Das salzsaure Salz, $C_{17}H_{21}N_3 . 2HCl$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser bei langsamem Erkalten in glänzenden, rhombischen Tafeln oder Prismen, welche bei auffallendem Licht eine schwärzlichgrüne, bei durchgehendem eine tief rothe Farbe zeigen.

Beim Kochen der wässrigen Lösung erfolgt Spaltung in Dimethylamidobenzaldehyd und *p*-Amidodimethylanilin. Bei der Reduction in salzsaurer Lösung durch Zinkstaub wird Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Amidodimethylanilin gebildet.

Tannirte Baumwolle wird in der Lösung des Salzes bräunlichroth gefärbt.

Anhydro-diäthyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-amidodimethylanilin,

$$(C_2H_5)_2\overset{(4)}{N} . C_6H_4 . \overset{(1)}{CH} : \overset{(1)}{N} . C_6H_4 . \overset{(4)}{N}(CH_3)_2.$$

Diese Base kann durch Vereinigung von Diäthyl-*p*-amidobenzaldehyd mit *p*-Amidodimethylanilin erhalten werden. Der leichteren Beschaffung der Ausgangsmaterialien wegen wird sie zweckmässiger nach der Methode von Möhlau und Fritzsche dargestellt. 50 g Paraformaldehyd werden in 130 g concentrirter Salzsäure aufgelöst, 26.6 g Diäthylanilin hinzugefügt und in die heisse Lösung möglichst schnell 50 g salzsaures *p*-Nitrosodimethylanilin eingerührt. Innerhalb weniger Minuten spielt sich eine lebhafte Reaction ab. Das Reactionsproduct, eine tief orangerothe Flüssigkeit, lässt beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser geringe Mengen eines Nebenproductes auskrystallisiren. Das Filtrat scheidet beim Uebersättigen mit Natron-

[1]) Diese Berichte 26, 1041. [2]) Diese Berichte 28, 111.

lauge einen dunkelfarbigen, mit öligen Producten verunreinigten Niederschlag ab. Zur Befreiung von den anhaftenden Beimengungen wird derselbe auf dem Filter mit Alkohol und Aether gewaschen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird die Farbbase analysenrein erhalten.

$C_{19}H_{25}N_3$. Ber. C 77.29, H 8.47, N 14.24.
Gef. » 77.19, » 8.65, » 14.78.

Sie bildet, je nach den Krystallisationsbedingungen, gelbe, mikroskopische Nädelchen oder derbe, dunkelgelbe Prismen vom Schmp. 140—141°, unlöslich in Wasser und Aether, schwer in kaltem, leichter in siedendem Methyl- und Aethyl-Alkohol löslich.

Das salzsaure Salz, durch Verdunsten einer Lösung der Base in mässig concentrirter Salzsäure im Exsiccator in rothen, prismatischen Krystallen mit stahlblauem Oberflächenglanz erhalten, ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure sehr leicht mit orangegelber bis rein gelber Farbe löslich.

Disanhydro-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin,

$$\underset{(4)}{NH_2}.C_6H_4.\underset{(1)}{CH}:\underset{(1)}{N}.C_6H_4.\underset{(4)}{N}:\underset{(1)}{CH}.C_6H_4.\underset{(4)}{NH_2}.$$

Die siedend heisse, salzsaure Lösung von 9 g *p*-Amidobenzaldehyd und 4 g *p*-Phenylendiamin in 2 L Wasser alkalisch gemacht und filtrirt, schied beim Erkalten gelbe Krystalle obiger Verbindung ab, welche aus Aceton umkrystallisirt wurden.

$C_{20}H_{18}N_4$. Ber. C 76.43, H 5.73.
Gef. » 76.51, » 5.85.

Der Schmelzpunkt liegt bei 190°.

Disanhydro-dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin,

$$\underset{(4)}{(CH_3)_2N}.C_6H_4.\underset{(1)}{CH}:\underset{(1)}{N}.C_6H_4.\underset{(4)}{N}:\underset{(1)}{CH}.C_6H_4.\underset{(4)}{N(CH_3)_2}.$$

Nach Möhlau und Fritzsche gewinnt man diese Base am vortheilhaftesten, indem man 10 g Paraformaldehyd in 150 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.17 unter Erwärmen auflöst, 50 g Dimethylanilin hinzufügt und dann schnell 100 g gepulvertes, salzsaures Nitrosodimethylanilin einrührt. Bei 70° beginnt eine lebhafte Reaction, nach deren Beendigung das Reactionsproduct beim Erkalten das fast reine salzsaure Salz der Farbbase abscheidet. Durch Waschen mit kaltem Wasser, in welchem es kaum löslich ist, wird es ganz rein erhalten. Dieses Salz lässt sich am besten aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren. Es enthält 5 Mol. Krystallwasser und bildet braunrothe Nadeln mit stahlblauem Glanz.

$C_{24}H_{26}N_4.2HCl + 5H_2O$. Ber. C 54.03, H 7.13, N 10.51, Cl 13.30.
Gef. » 54.79, » 7.49, » 10.36, » 12.75.

In kaltem Wasser oder Alkohol ist es schwer löslich, leicht mit tief orangerother Farbe in siedendem Wasser. Bei genügender Menge des letzteren entsteht eine farblose Lösung, die sich beim Erkalten wieder färbt. Von Bender wurde zuerst nachgewiesen, dass diese farblose Lösung die Spaltungsproducte der Farbbase, nämlich Dimethylamidobenzaldehyd und Amidodimethylanilin enthält, und dass diese selbst aus jenen Componenten synthetisirbar ist.

Bei der Vereinigung der wässrigen Lösungen von 6 g Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd (2 Mol.) nebst der zur Neutralisation nöthigen Menge Salzsäure und 3.6 g *p*-Phenylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das salzsaure Salz der Farbbase sofort als scharlachrother Niederschlag aus. Abfiltrirt und in Wasser wieder suspendirt, liefert es auf Zugabe von Ammoniak die Base als gelben, amorphen Niederschlag. Nach dem Umkrystallisiren aus Dimethylanilin und Waschen mit Alkohol bildet diese dunkelgelbe Blättchen, die bei schnellem Erhitzen bei 277—278° schmelzen.

$C_{24}H_{26}N_4$. Ber. C 77.80, H 7.03, N 15.17.
Gef. » 77.77, » 7.31, » 15.66.

In den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel ganz unlöslich, löst sie sich leicht in heissem Dimethylanilin.

Bei energischer Reduction in salzsaurer Lösung durch Zinkstaub liefert sie Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Phenylendiamin[2]). Ihr salzsaures Salz färbt tannirte Baumwolle röthlich-braun.

Disanhydro-diäthyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin, $(C_2H_5)_2\overset{(4)}{N}.C_6H_4.\overset{(1)}{CH}:\overset{(1)}{N}.C_6H_4.\overset{(4)}{N}:\overset{(1)}{CH}.C_6H_4.\overset{(4)}{N}(C_2H_5)_2$.

Bei der Schwierigkeit der Beschaffung des Diäthylamidobenzaldehyds bietet die Bildung dieser Verbindung aus Nitrosodimethylanilin und Diäthylanilin die beste Methode ihrer Darstellung, wenn man folgendermaassen verfährt.

5.9 g Paraformaldehyd werden in 65 g concentrirter Salzsäure unter Erwärmen aufgelöst, 53 g Diäthylanilin hinzugefügt und nach dessen Lösung unter Rühren auf einmal 100 g salzsaures Nitrosodimethylanilin zugegeben. Hat die Temperatur 80° erreicht, so spielt sich unter Aufschäumen eine lebhafte Reaction ab. Beim Erkalten scheidet sich das Product in rothen Nädelchen ab. Nach dem Anrühren mit Wasser, Absaugen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (1 Theil Alkohol, 2 Theile Wasser) erhält man es in einer Ausbeute von 50 g.

---

[1]) Diese Berichte 28, 110. [2]) Diese Berichte 26, 1040.

Das so gewonnene salzsaure Salz der neuen Farbbase bildet stahlblau glänzende, rothe Nadeln. Es krystallisirt mit 7 Mol. Wasser. Beim Trocknen im Exsiccator verliert es ausser dem Krystallwasser auch etwas Salzsäure.

$C_{28}H_{34}N_4 . 2HCl + 7H_2O$. Ber. $H_2O$ 20.1. Gef. $H_2O$ 20.85, 20.78.

$C_{28}H_{34}N_4 . 2HCl$. Ber. Cl 14.23, N 11.22.
Gef. » 13.60, » 11.46.

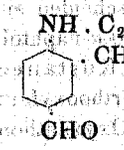
In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem dagegen, sowie in Alkohol, leicht löslich. Die kalt gesättigte, orangegelbe, wässrige Lösung wird beim Kochen hellgelb, zugleich macht sich der Geruch nach Diäthylamidobenzaldehyd bemerklich. Beim Erhitzen der concentrirt-salzsauren Lösung scheidet sich salzsaures *p*-Phenylendiamin ab.

Die freie Farbbase, durch Uebersättigen der wässrigen Suspension ihres Chlorhydrates mit Ammoniak in Form gelber Flocken oder Krystalle erhalten, ist unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich dagegen in heissem Dimethylanilin. Aus letzterem umkrystallisirt, bildet sie goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 206.5—207.5°.

$C_{28}H_{34}N_4$. Ber. C 78.87, H 7.98, N 13.15.
Gef. » 78.71, » 8.15, » 13.42.

Disanhydro-äthyl-*p*-amido-*m*-tolylaldehyd-*p*-phenylendiamin, $C_2H_5 . NH . C_7H_6 . CH : N . C_6H_4 . N : CH . C_7H_6 . NH . C_2H_5$.
(4) (1) (1) (4) (1) (4)

Bei der Reaction von Möhlau und Fritzsche verwandelt sich das tertiäre Amin in den entsprechenden dialkylirten *p*-Amidoaldehyd, der sich darauf mit der gleichzeitig entstandenen Amidbase condensirt. Es war nicht ausgeschlossen, dass das Monoäthyl-*o*-toluidin, welches sich nach Weinberg[1]) dem Dialkylanilin analog verhält, derselben Reaction unterworfen, in den Monoäthyl-*p*-amido-*m*-tolylaldehyd,




übergehen würde, welcher mit nebenbei gebildetem *p*-Phenylendiamin obige Disanhydrobase bilden konnte. Diese Erwartung hat sich erfüllt.

Bringt man eine Mischung von 2.9 g Paraformaldehyd, 70 g concentrirter Salzsäure, 24.2 g Monoäthyl-*o*-toluidin und 50 g *p*-Nitroso-

[1]) Diese Berichte **25**, 1610.

dimethylanilinchlorhydrat in der mehrfach erwähnten Weise zur Reaction, so resultirt eine tief orangerothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Brei rother Kryställchen erstarrt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus schwach salzsäurehaltigem Wasser erhält man das Chlorhydrat der neuen Base in Form rother, haarförmiger, verfilzter Nadeln, die im auffallenden Licht einen stahlblauen Oberflächenglanz zeigen.

Auf Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Suspension desselben wird die freie Farbbase in Form gelber Flocken abgeschieden. Aus Dimethylanilin umkrystallisirt, bildet sie dunkelgelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 234—235°, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Dimethylanilin.

$C_{26}H_{30}N_4$. Ber. C 78.39, H 7.54, N 14.07.
Gef. » 78.76, » 7.93, » 14.28.

*2. Phenolartige Azomethinverbindungen.*

Diese den Oxyazokörpern entsprechend zusammengesetzten, farbigen Verbindungen sind schon in mehreren Gliedern bekannt.

Es sei erinnert an das gelbe *o*-Oxybenzylidenanilin von Schichkoff[1]), das hellgelbe *p*-Oxybenzylidenanilin von Herzfeld[2]), das gelbe *o*-Oxybenzyliden-*p*-toluidin von Jaillard[3]), das rothgelbe *o*-Oxybenzyliden-β-naphtylamin und gelbe *p*-Oxybenzyliden-β-naphtylamin von Emmerich[4]), das hellgelbe Benzyliden-*p*-amidophenol, das gelbrothe *o*-Oxybenzyliden-*p*-amidophenol und das rothe *o*-Oxybenzyliden-*o*-amidophenol von Hägele[5]), Körper, deren Farbstoffcharakter namentlich in ihren Alkalisalzen zum Ausdruck kommt.

Ein besonderes Interesse beanspruchte der Vergleich der Condensationsproducte aus Benzaldehyd und den drei Amidonaphtolen (1.2, 2.1 und 1.4) mit den correspondirenden Azokörpern, dem Benzol-azo-α-naphtol, dem Benzol-azo-β-naphtol und dem β-Naphtochinonhydrazid. Letztere beiden unterscheiden sich bekanntlich als Orthooxyazokörper von dem Benzol-azo-α-naphtol durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien. Neuerdings hat v. Kostanecki[6]) darauf aufmerksam gemacht, dass auch andere Orthooxyfarbstoffe, wie ungesättigte *o*-Oxyketone, *o*-Oxyflavone und *o*-Oxyxanthone, ein ähnliches Verhalten zeigen.

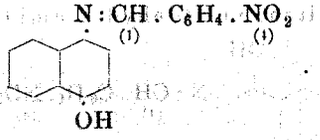
Es fragte sich, ob dieses Verhalten auch von den entsprechenden Oxyazomethinverbindungen getheilt werden würde.

---

[1]) Ann. d. Chem. **104**, 373. [2]) Diese Berichte **10**, 1270.
[3]) Jahresber. f. Chem. **1865**, 428. [4]) Ann. d. Chem. **241**, 351.
[5]) Diese Berichte **25**, 2753. [6]) Diese Berichte **31**, 706.

Leider stiess die Darstellung dieser Verbindungen aus Benzaldehyd auf Schwierigkeiten, während die Condensationsproducte aus *p*-Nitrobenzaldehyd und den Amidonaphtolen leicht zu erhalten waren.

Anhydro-*p*-nitrobenzaldehyd-1-amido-4-naphtol,

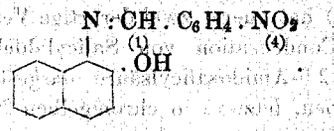


In eine heisse Lösung von 2 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 3 g Natriumacetat in 50 ccm Alkohol von 95 pCt. lässt man eine gleichfalls heisse Lösung von 5 g salzsaurem 1-Amido-4-naphtol in 50 ccm Wasser einlaufen. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief roth und scheidet alsbald den Farbstoff in ponceaurothen Krystallen ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er scharlachrothe, goldglänzende Blättchen vom Schmp. 171°.

$C_{17}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 69.86, H 4.11.
Gef. » 69.68, » 4.25.

In verdünnter, kalter Alkalilauge löst er sich leicht mit kirschrother Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Aetznatron tief violet gefärbt. *p*-Nitrobenzol-azo-α-naphtol löst sich in verdünntem Alkali mit dunkelvioletter Farbe, seine alkoholische Lösung wird durch Aetznatron schwarzgrün gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Anhydrokörper mit bräunlichgelber bis goldgelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung farblos, da die Verbindung in ihre Componenten gespalten wird.

Anhydro-*p*-nitrobenzaldehyd-1-amido-2-naphtol,



Diese dem Paranitranilinroth analoge Verbindung wird in entsprechender Weise aus salzsaurem 1-Amido-2-naphtol und *p*-Nitrobenzaldehyd gewonnen.

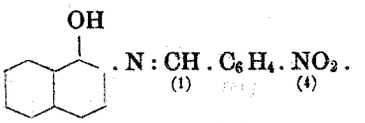
Sie bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, goldglänzende, scharlachrothe Prismen vom Schmp. 174°.

$C_{17}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 69.86, H 4.11, N 9.59.
Gef. » 70.04, » 4.31, » 9.75.

In verdünnter, kalter Natronlauge löst sie sich etwas schwieriger, als ihr vorbeschriebenes Isomeres mit kirschrother Farbe. Die alko-

holische Lösung wird durch Aetznatron violet. Das in verdünnter Natronlauge unlösliche *p*-Nitrobenzol-azo-β-naphtol liefert nach vorheriger Lösung in Alkohol mit Aetznatron gleichfalls ein violettes Natriumsalz. Concentrirte Schwefelsäure löst die Anhydroverbindung mit dunkeloranger Farbe, den Azokörper rothviolet.

Anhydro-*p*-nitrobenzaldehyd-2-amido-1-naphtol,




Bei der Darstellung dieses Körpers aus *p*-Nitrobenzaldehyd und salzsaurem 2-Amido-1-naphtol erstarrt die Lösung zu einem Brei gelber Krystalle. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in rothorangen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 187°.

$C_{17}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 69.86, H 4.11.
Gef. » 69.76, » 4.45.

Sie löst sich in verdünnter, kalter Natronlauge fast garnicht. Die alkoholische Lösung wird durch Aetznatron blauviolet. Concentrirte Schwefelsäure löst mit bräunlichrother Farbe. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird diese in Folge der Spaltung des Anhydrokörpers in seine Componenten entfärbt.

Der scharfe Unterschied, welcher zwischen *o*- und *p*-Oxyazokörpern im Verhalten gegen Alkalien besteht, scheint demnach auch zwischen analog gebauten Gliedern der Azomethinreihe, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, vorhanden zu sein.

### *3. Azomethinkörper aus Carbonsäuren.*

Hugo Schiff[1]) hat zuerst zwei derartige Verbindungen farbigen Charakters durch Condensation von Salicylaldehyd mit *m*-Amidobenzoësäure und 1.2.5-Amidosalicylsäure dargestellt. Erstere krystallisirt in strohgelben, letztere in chromgelben Nadeln.

Unter den Azofarbstoffen aus Carbonsäuren sind namentlich die *p*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure unter dem Namen Alizaringelb R und die *m*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure unter der Bezeichnung Alizaringelb GG zu technischer Bedeutung gelangt, da sie sich als farbkräftige und echte Beizenfarbstoffe erwiesen haben.

Es war uns von Interesse, die analogen Azomethinkörper mit ihnen zu vergleichen.

[1]) Ann. d. Chem. **210**, 115.

Anhydro-*p*-nitrobenzaldehyd-amidosalicylsäure,

$$NO_2^{(4)} . C_6H_4 . CH^{(1)} : N^{(1)} . C_6H_3 < \begin{matrix} OH\,(4) \\ COOH\,(3) \end{matrix},$$

Man erhält diese Verbindung durch Vereinigung der heissen Lösungen von 2.5 g salzsaurer Amidosalicylsäure (1.2.5) in 20 g Alkohol von 95 pCt. und 2 g *p*-Nitrobenzaldehyd nebst 3 g Natriumacetat in 20 g Alkohol.

Der sich ausscheidende gelbe Niederschlag liefert beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol goldgelbe, concentrisch gruppirte Nädelchen vom Schmp. 217—218° (unter Zersetzung).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. C 58.74, H 3.50.
Gef. » 58.42, » 3.68.

Ein Vergleich mit der ebenfalls goldgelben *p*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure hatte folgendes Ergebniss:

| Lösung in | concentrirter Schwefelsäure | Soda | Natronlauge |
|---|---|---|---|
| Azokörper . . . . | goldgelb | tief orangegelb | orangeroth |
| Azomethinkörper | citronengelb | gelb | orangegelb |

Anhydro-*m*-nitrobenzaldehyd-amidosalicylsäure,

$$NO_2^{(3)} . C_6H_4 . CH^{(1)} : N^{(1)} . C_6H_3 < \begin{matrix} OH\,(4) \\ COOH\,(3) \end{matrix},$$

wird als hellgelber Niederschlag in derselben Weise aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Amidosalicylsäure gewonnen. Hellgelbe, concentrisch gruppirte Nädelchen aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 252° (unter Zersetzung).

Die gegen 230° schmelzende, ebenfalls hellgelbe Nadeln bildende *m*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure[1]) zeigte im Vergleich damit folgendes Verhalten:

| Lösung in | concentrirter Schwefelsäure | Soda | Natronlauge |
|---|---|---|---|
| Azokörper . . . . | goldgelb | goldgelb | tief goldgelb |
| Azomethinkörper | hellgelb | hellgelb | goldgelb |

Anhydro-*o*-nitrobenzaldehyd-amidosalicylsäure,

$$NO_2^{(2)} . C_6H_4 . CH^{(1)} : N^{(1)} . C_6H_3 < \begin{matrix} OH\,(4) \\ COOH\,(3) \end{matrix},$$

aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Amidosalicylsäure gewonnen, fällt sofort als lebhaft gelber Niederschlag aus. Aus verdünntem Alkohol erhält

[1]) Nietzki, Lehne's Färberzeitung 1890, 25.

man den Körper in citronengelben, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 221° (unter Zersetzung).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. C 58.74, H 3.50.
Gef. » 59.08, » 3.28.

Beim Vergleich mit der ebenfalls citronengelben *o*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure wurden folgende Farbenreactionen beobachtet:

| Lösung in | concentrirter Schwefelsäure | Soda | Natronlauge |
|---|---|---|---|
| Azokörper . . . . | orangegelb | orangegelb | tief orangegelb |
| Azomethinkörper | hell citronengelb | gelb | orangegelb |

Hiernach zeigen die neutralen Natriumsalze der Azokörper die Lösungsfarbe der basischen Natriumsalze der entsprechenden Azomethinverbindungen, in Bestätigung der Thatsache, dass die Azogruppe als Chromophor der Azomethingruppe überlegen ist.

---

## 387. Hans Abeles:
## Zur Frage der alkoholischen Gährung ohne Hefezellen.

[Aus Prof. J. Mauthner's chem. Labor. in der Allg. Poliklinik in Wien.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die von Prof. E. Buchner aufgefundene Thatsache einer alkoholischen Gährung durch Vermittelung eines aus Hefezellen gewonnenen, aber selbst zellfreien Presssaftes hat den alten Kampf zwischen den beiden Gährungstheorien von Neuem entfacht. Die Möglichkeit einer solchen Gährung wurde vielfach und obenan von dem Entdecker selbst in der Richtung gedeutet, dass man sich die Zerlegung des Zuckers nicht mehr im Sinne Pasteur's als Ausdruck eines physiologischen Actes der Hefezellen vorstellen dürfe, sondern annehmen müsse, diese Zerlegung werde durch ein in der Zelle gebildetes und in den Presssaft übergegangenes, unorganisirtes Ferment, die Zymase, bedingt.

Allerdings war von vornherein die Annahme am plausibelsten, dass die Gährwirkung des Presssaftes von überlebenden Plasmastückchen ausgehe. Namhafte Biologen, so C. v. Voit, Kupffer und auch Prof. Hans Buchner[1]) bezeichneten diese Vorstellung als die nächstliegende. Dieselbe konnte sich einerseits auf die bisherigen Kenntnisse über die ausserordentliche Widerstandsfähigkeit des Hefeprotoplasmas stützen, welche es z. B. gegen thermische Einflüsse,

[1]) Münchener medic. Wochenschr. 1897, S. 322.

gegen Protoplasmagifte u. s. w. äussert, und welche daher auch bei der Entscheidung der Frage zu berücksichtigen war, ob die energischen mechanischen Einwirkungen bei der Presssaftgewinnung das Hefeplasma abtödten oder es nur zerstückeln. Andererseits ergiebt sich ja aus den Mengenverhältnissen der verwendeten Hefe und des daraus gewonnenen Presssaftes, aus dem Trockengehalte derselben und aus der mikroskopischen Untersuchung des Presskuchens, dass der Presssaft im Wesentlichen ausgequetschte Totalinhaltsmasse der Hefezellen und nicht etwa nur einen wässrigen Zellsaft darstellt.

Besonders musste dabei auch der Umstand in's Gewicht fallen, dass der Presssaft, weit entfernt davon, eine Isolirung des supponirten Fermentes zu gestatten, überhaupt keinerlei chemische Trennungen erlaubt, ohne seine Wirkung einzubüssen. Die Gährkraft ist vielmehr an die totale, im Presssaft gelöste, oder wohl richtiger, suspendirte, organische Masse gebunden. Dabei hat die letztere Fähigkeiten, die sonst nur das Hefeplasma bei unmittelbarem Contacte zu äussern vermag, so die erst kürzlich entdeckte Gährwirkung gegenüber Glykogen, welches von Hefezellen nur innerhalb der Zellhaut vergohren werden kann.

All' diesen Momenten, denen sich noch vom biologischen Standpunkte eine ganze Reihe von aus den Versuchen mit Presssaft geschöpften Gründen für dessen protoplasmatische Natur anfügen liesse, hat nun Buchner eine Gruppe von Versuchen entgegen gehalten, bei der die Action von belebten Theilchen durch Zusatz von Protoplasmagiften, durch hohe Zucker- oder Glycerin-Concentrationen ausgeschaltet sein sollte. Der Presssaft vermag nämlich unter solchen Bedingungen, also namentlich bei so hohen Giftzusätzen, welche die Thätigkeit lebender Hefe für gewöhnlich coupiren, noch seine Wirkung zu entfalten.

Hierbei ist nun ein Umstand ausser Acht gelassen, der sich mir bei zu diesem Zwecke angestellten Versuchen als ausschlaggebend erwies, auf den jedoch, wie die Literaturdurchsicht ergab, schon Biernacki[1]) beiläufig in seiner Arbeit über die gährungsbeschleunigende Wirkung kleiner Dosen der Antiseptica aufmerksam gemacht hat.

Die Giftwirkung auf das geformte Ferment ist nämlich nicht allein, wie dies häufig angenommen wird, nur von der Giftconcentration, sondern in noch höherem Maasse von dem Mengenverhältnisse zwischen Protoplasma und Gift abhängig. Ein in einer Nährflüssigkeit vertheiltes Giftquantum, welches die Gährung einer gewissen Hefemenge gerade zu coupiren vermag, kann die Thätigkeit der doppelten, dreifachen u. s. w. Hefemenge nicht mehr vollständig, eventuell garnicht mehr hemmen. Es

[1]) Pflüger's Arch., Bd. 49, S. 130 ff.

ist dies leicht verständlich, wenn wir bedenken, dass ja auch eine gegebene Menge Gift, welche im Stande ist ein Thier zu vergiften, nicht hinreicht, bei einer grösseren Anzahl dieselben Vergiftungserscheinungen hervorzurufen.

Da wir nun aber in dem Presssafte einen äusserst reichen Gehalt an organischer Materie vor uns haben, von welch' letzterer wir bestimmen wollen, ob sie von Giften in demselben Maasse beeinflussbar ist wie das Plasma lebender Hefezellen, so müssen wir zum Vergleiche die fragliche Giftmenge auf das entsprechend grosse oder wenigstens annähernd entsprechende Hefequantum einwirken lassen. Thut man dies, so zeigt sich, dass in dem Verhalten gegen Protoplasmagifte zwischen Presssaft und lebender Hefe kein Unterschied besteht.

In Folgendem theile ich einige meiner diesbezüglichen, mit Natriummetarsenit, Chloroform, Toluol und Ammoniumfluorid angestellten Versuche mit; dieselben sind nach der auch von Buchner angewandten Meisl'schen Methode ausgeführt. Zur Orientirung möchte ich bemerken, dass eine Aufschwemmung von lebender Hefe, die durch ihren Gehalt an Zellinhaltsmasse dem Presssafte äquivalent sein soll, 60—80 Theile Hefe auf 40—20 Theile Flüssigkeit enthalten müsste. Ferner ist zu erwähnen, dass die Giftprocente bei grösseren zugesetzten Mengen von Hefe oder Zucker stets exact auf das ganze Versuchsquantum (Hefe und Nährstofflösung) berechnet wurden. Dasselbe betrug für gewöhnlich 50 g. Benutzt wurde theils die Nährstofflösung nach Meisl, öfter jedoch reine Saccharoselösung. Wo nicht anders bemerkt, wurden die Kölbchen bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

### Natriummetarsenit.

1 g Hefe in 50 ccm Meisl's Nährstofflösung (8 pCt. Rohrzucker enthaltend) stellte ihre Thätigkeit erst bei Zusatz von 2 pCt. (1 g) Natriummetarsenit ein. Kohlensäureproduction in 3 Stunden bei 30° nur 0.002 g. Aehnliches geht aus Buchner's Versuchen No. 33 und 36 hervor.

Dagegen producirte beispielsweise der Versuch: 20 g Hefe, 20 g Wasser, 10 g Zucker, 1 g Natriummetarsenit in 26 Stunden 3.621 g Kohlensäure.

### Chloroform.

Meisl's Nährstofflösung. Zusatz: 0.5 g Chloroform. 1 g Hefe ergiebt in 22 Stunden auch schon 0.152 g Kohlensäure, 10 g ergeben in 1 Stunde bereits 0.515 g Kohlensäure und ein Ueberschäumen ist nur bei grosser Vorsicht vermeidbar.

Toluol.

10 pCt. Saccharoselösung. 0.5 g Toluol.
1 g Hefe in 24 Stunden 0.017 g $CO_2$
10 g » » 24 » 0.709 g $CO_2$.

Ammoniumfluorid.

Die Versuche mit diesem Antizymoticum sind deswegen von grösster Wichtigkeit, weil dasselbe nach eigener Angabe Buchner's die Thätigkeit des Presssaftes schon in einer Concentration von 0.55 pCt. coupirt. Durch dieselbe Salzconcentration wird denn auch nach meinen Experimenten die Gährung einer Aufschwemmung von 40 g Hefe in 8 g Wasser und 2 g Zucker gerade verhindert, während geringere Mengen dazu nicht genügen. Die Fluoride stellen eben bekanntlich ein gegenüber Pflanzenzellen sehr wirksames Gift dar. So fanden Arthus und Huber[1]) (vom Fluornatrium), dass es in 1 pCt. alle vitalen Gährungen, die meisten schon bei viel niederen Concentrationen aufhebt, dass es hingegen die Action gelöster Fermente nicht stört, welche sich dabei monatelang halten. Algen stellten darin die Sauerstoffentwickelung ein, und ebenso kommt O. Löw[2]) auf Grund von Versuchen, speciell auch an grünen Pflanzen, zum Schlusse, dass das Fluornatrium offenbar einen direct schädlichen Einfluss auf jedes Protoplasma nehme. Hier sei auch erwähnt, dass Sublimat in ähnlicher Weise die Gährthätigkeit des Presssaftes aufhebt, doch sind die genaueren Quantitätsverhältnisse von Buchner nicht angegeben, und ich habe dieselben bei meinen wenigen Presssaftversuchen nicht bestimmt.

Hingegen geht aus zahlreichen Versuchen Buchner's die Abhängigkeit des Presssaftes von Giften auch überall dort hervor, wo durch irgend welche Umstände, so z. B. scharfes Filtriren, offenbar eine Verminderung des wirksamen Agens im Presssafte stattgefunden hat. So ist es sicher auffällig, dass durch Kieselguhrkerze eventuell Biscuitporzellan filtrirter Presssaft ohne Giftzusatz nicht wesentlich verminderte Gährkraft darbot (Versuch No. 70, 71), dagegen die Filtrirversuche bei nachherigem Versetzen mit Arsenit eine merklich herabgesetzte oder ganz verschwindende Kohlensäureproduction aufwiesen (No. 73, 74, 66, 68).

Besonders eclatant zeigte sich ein solches Verhalten bei jenen Presssäften, die aus einer durch wenige Tage gelagerten Hefe gewonnen wurden. Waren dieselben für sich auch noch recht gährkräftig, so versagten sie auf Arsenitzusatz vollständig (Nr. 103, 104, 105—108), ein Factum, für das ich im Sinne der Fermenttheorie

[1]) Maurice Arthus et Adolphe Huber, Compt. rend. 116, 839.
[2]) O. Löw, Münch. med. Wochenschr. 1892, 587.

keinerlei Erklärung zu finden vermag. Dagegen ist die Erscheinung vollständig klar, wenn wir nachweisen können, dass in einem solchen Presssaft weniger überlebendes Plasma vorhanden sein muss. Dies ist nun thatsächlich der Fall. Der grösste Theil eines wirksamen Presssaftes stammt offenbar aus jungen Zellen, die einerseits ein zartes Zellhäutchen, andererseits ein kaum von Vacuolen durchsetztes Plasma besitzen, welch' letzteres daher leicht auspressbar ist. Je mehr die Zellen altern, desto starrere Cellulosemembranen und desto grössere Vacuolen weisen sie auf (Wiesner[1]). Es ist nun leicht ersichtlich, dass aus solchen Zellen beim Pressen wohl der Vacuolensaft mit seinen Nähr- und Excret-Stoffen, kaum aber die dünne, an die Zellhaut sich anschmiegende Protoplasmaschicht ausgequetscht werden kann. Ein solcher Presssaft wird demnach relativ wenig belebte Plasmastückchen enthalten können.

Damit sind alle angeführten Erscheinungen der Abschwächung oder des Versagens der Gährwirkung auf eine Verschiebung in dem Mengenverhältnisse zwischen Gift und Protoplasma zu Ungunsten des letzteren zurückgeführt.

In ähnlicher Weise nun wie die Giftversuche, weit entfernt davon, die protoplasmatische Natur des Presssaftes unwahrscheinlich zu machen, vielmehr deutlich in diesem Sinne sprechen, sind auch die Experimente mit hohen Zucker- oder Glycerin-Concentrationen, welche Hans Buchner[2]) zum Beweise dafür anführte, dass im Presssafte kein Leben mehr vorhanden sein könne, deshalb nicht stichhaltig, weil auch hier die Gleichheit der Versuchsbedingungen nicht gewahrt ist.

Der Presssaft bewahrt noch bei einem Zusatz von Rohrzucker bis zu 50-procentiger Lösung Gährfähigkeit. Lebende Hefe sollte bereits in 44-procentiger Lösung ihre Thätigkeit einstellen. Dies gilt nun wohl für mässige Aussaatmengen, nicht aber für solche, die einigermaassen die Verhältnisse im Presssafte imitiren. So erzeugten 10 g Hefe in 10 g Wasser + 20 g Saccharose bei 30—35° in 8 Stunden 0.051 g Kohlensäure, bei fortdauernder Schaumbildung am Ende des Versuches, wozu ich noch bemerken möchte, dass andererseits E. Buchner selbst den hemmenden Einfluss von höheren Zuckerconcentrationen auf den Presssaft nachgewiesen hat. Ebenso vernichtet Glycerin in 50-procentiger Lösung unter derartigen Bedingungen keineswegs die Actionsfähigkeit lebender Hefe. Der Versuch: 25 g Glycerin, 10 g Wasser, 2.5 g Rohrzucker, 12.5 g Hefe producirte in 22 Stunden 0.184 g Kohlensäure.

[1]) Sitzungsber. d. kais. Acad. der Wissenschaften 59, 503.

[2]) Münch. medic. Wochenschr. 1897, 44.

Wir kommen nunmehr zu dem zweiten Hauptargumente, welches gegen die Annahme lebenden Plasmas in's Feld geführt wird, nämlich die Fähigkeit des Presssaftes respective auch der Hefezellen, noch nach dem Eintrocknen und selbst nach mehrstündiger Erhitzung auf 100° auf Zuckerlösungen eine Gährwirkung auszuüben. Nun ist es schon lange bekannt, dass eingetrocknete Hefe ihre Lebensfähigkeit durch Monate beibehalten kann, und ferner hat Wiesner[1]) mit Sicherheit nachgewiesen, dass beim Erhitzen getrockneter Hefe durch mehrere Stunden auf 100° ein Theil der Hefezellen, und zwar die jungen, gähr- und fortpflanzungs-fähig bleiben. Sehr bemerkenswerther Weise vindicirt er diese ausserordentliche Resistenzfähigkeit jenem Protoplasma, welches, wie es eben in den jungen Zellen der Fall ist, nicht von starren Cellulosemembranen eingeschlossen wird und nicht vacuolisirt ist, Verhältnisse, unter denen sich wohl das gesammte im Presssafte vorhandene Plasma befindet.

Weiter war es nach dem früher Angeführten zu erwarten, und ich habe es auch durch geeignete Versuche bestätigt, dass die Wirkung der sogenannten Dauerhefe von Giften in gleicher Weise abhängig ist, wie die lebender Hefe. Während 6 g Dauerhefe + 10 g Wasser + 4 g Rohrzucker bei 37° schon in $1^1/_2$ Stunden 0.127 g Kohlensäure erzeugten, producirte das doppelte, sonst gleich zusammengesetzte Versuchsquantum bei Zusatz von 0.1 g Ammoniumfluorid nach gleich langer Erwärmung und weiterem Stehen bei Zimmertemperatur in 24 Stunden nur 0.013 g Kohlensäure.

Es ist also einerseits erwiesen, dass lebendes Hefeprotoplasma die erwähnten Proceduren überdauern kann, andererseits, dass auch das wirksame Agens in der Dauerhefe sich so verhält, wie wir es sonst nur an belebter Materie zu sehen gewohnt sind.

Zum Schlusse möchte ich noch auf eine Eigenthümlichkeit des Presssaftes hinweisen, deren Erklärung im Sinne der Fermenttheorie kaum durchführbar erscheint, während sie von unserem Standpunkte ganz selbstverständlich ist, ich meine die ausserordentliche Vergänglichkeit der Gährwirkung des Presssaftes, die nur dadurch einigermaassen paralysirt werden kann, dass man concentrirte Lösungen von Zucker zusetzt, jedoch einzig jener Zuckerarten, welche von der Hefe vergohren werden können, sei es direct, sei es indirect nach der Spaltung durch hydrolytisches Ferment. E. Buchner wollte dies so erklären, dass die angeblich sonst die Zymase zerstörenden peptischen Fermente durch Zuckerlösungen gehemmt werden. Dabei wäre es jedoch sehr merkwürdig, dass gerade nur jenen Zuckerarten diese hemmende Wirkung zukommen sollte, welche vergährungsfähig sind. Hans Buchner wies dagegen zur Erklärung

[1]) loc. cit. S. 500.

der obigen Erscheinung darauf hin, dass doch der Gährungsvorgang dem Gährungserreger irgend welchen Nutzen bringen dürfte, in diesem Falle also regenerirend und erhaltend wirken würde. Für ein unorganisirtes Ferment stände eine solche Vorstellung wohl ohne Analogie da. Hingegen wäre, von unserem Standpunkte aus, die Lebensdauer im Presssafte befindlicher Protoplasmastückchen ganz natürlicher Weise davon abhängig, ob ihnen ihre specifischen Nährstoffe dargeboten werden oder nicht.

Nachdem also die, Mangels einer Isolirbarkeit der Zymase, wie Hans Buchner ausdrücklich sagt, nur theoretisch construirten, indirecten Beweise für die Existenz eines solchen todten Fermentes sich als nicht stichhaltig erwiesen haben, nachdem es sich vielmehr gezeigt hat, dass abgesehen von der in Folge der Zerstörung der Individuen vernichteten Fortpflanzungsfähigkeit und der durch die abnormen Verhältnisse bedingten grösseren Labilität kein principieller Unterschied zwischen dem im Presssafte wirksamen Agens und dem lebenden Hefeplasma besteht — so glaube ich, dass derzeit die Erklärung der Gährkraft des Presssaftes durch die Annahme überlebenden Protoplasmas als die besser gestützte erscheint.

## 388. L. Vanino und F. Treubert: Ueber Wismuthoxydul.

(Aus dem chem. Laborat. der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.)

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

In dem ersten Theile der Abhandlung »Ueber das Wismuthoxydul«[1]), in welchem wir den experimentellen Beweis erbrachten, dass alkalische Zinnchlorürlösung, im Ueberschuss zugesetzt, nicht Wismuthoxydul, sondern elementares Wismuth abscheidet, wurde von unserer Seite bereits die Ansicht ausgesprochen, dass unter allen Verhältnissen bei genannter Reaction Wismuth entsteht und zwar entsprechend der Formel

$$Bi_2O_3 + 3\,Sn{<}^{ONa}_{ONa} = 2\,Bi + 3\,Na_2SnO_3.$$

Wir möchten hiermit im Folgenden den eingehenden experimentellen Beweis für unsere Ansicht erbringen und beweisen, dass man das schon von Berzelius in seinen Jahresberichten öfter erwähnte Wismuthoxydul auch auf nassem Wege nicht darzustellen vermag.

Versetzt man eine alkalische Zinnchlorürlösung, die 0.2758 g Zinnchlorür enthält, allmählich mit schwach saurer Wismuthlösung

[1]) Diese Berichte 31, 1113.

(0.01835 g Wismuth in einem Cubikcentimeter), so muss nach der von uns angenommenen Formel diese Menge Zinnchlorür 35.4 ccm der Wismuthlösung zu Metall reduciren; findet aber die Bildung von Wismuthoxydul nach der Gleichung

$$Bi_2O_3 + 2\,Sn(ONa)_2 = 2\,BiO + Na_2SnO_3,$$

statt, so wird nach einem Zusatz von 106 ccm der Wismuthlösung »Wismuthoxydul« ausfallen.

Der praktische Versuch zeigte nun folgende Erscheinungen.

Bei langsamem, vorsichtigem Zusatz bis zu etwa 35 ccm der Wismuthlösung entstand ein tiefschwarzer Niederschlag von metallischem Wismuth, bei 35—37 ccm eine bläulich graue Fällung von feinvertheiltem Metall mit Hydroxyd bezw. Oxychlorid gemengt. Liess man kurze Zeit absitzen und setzte dann aufs Neue Wismuthlösung zu, so bildete sich über den dunkelgefärbten Niederschlägen eine voluminöse, flockige Schicht von reinem, weissem Wismuthhydrat und Oxychlorid, während nach der alten Formel noch bis zu einem dreimal grösseren Zusatz von Zinnchlorür, nämlich bis zu 106 ccm, schwarzes oder schwarz-graues Oxydul ausfallen musste.

Für den genannten Nachweis, dass beim Zusammenbringen von Wismuthlösung, Zinnchlorürlösung und Kalilauge im Ueberschuss metallisches Wismuth, entsprechend der zugesetzten Menge von Zinnchlorür, ausfällt, musste in dem Niederschlag das Metall vom beigemengten Hydroxyd (Oxychlorid) getrennt werden. Die Trennung wurde mit Salzsäure ausgeführt und gestaltete sich um so schwieriger, je mehr Hydroxyd dem Metall beigemengt ist, da die Lösung desselben unter Wärmeentwickelung stattfindet, wobei der in der Flüssigkeit absorbirte Luftsauerstoff sehr schnell die Lösung von Metall in Salzsäure bewirkt. Diese Beobachtung, dass Wismuth bei Luftzutritt in Salzsäure löslich ist, geben auch Ditte und Metzner an. Nach einer Mittheilung[1]) derselben ist Chlorwasserstoff als solcher und in wässriger Lösung bei Luftabschluss ohne Einwirkung auf Wismuth, dagegen wird bei Luftzutritt eine dem gelösten Sauerstoff entsprechende Menge Wismuth gelöst, ohne dass dabei, entsprechend beistehender Gleichung

$$2\,Bi + 3\,O + 6\,HCl = 2\,BiCl_3 + 3\,H_2O,$$

Entwickelung von Wasserstoff stattfindet. Daher rühren nun nach unserer Ansicht die kleinen Verluste an Metall in den folgenden Analysen, die jedoch für die Erklärung der Zusammensetzung des Wismuthoxyduls ohne weiteren Belang sind.

Auch konnten die möglichen Vorsichtsmaassregeln hingegen keine Anwendung finden, da die folgenden Versuche in allem Wesentlichen

[1]) Compt. rend. 115, 1303. Ann. d. Chem. und Phys. [6], 29, 389, 1893.

nach den für die Darstellung des Wismuthoxyduls angegebenen Vorschriften ausgeführt werden mussten. Zuerst wurde Wismuthchlorid mit derjenigen Menge alkalischer Zinnchlorürlösung versetzt, die nach der von uns aufgestellten Formel hinreichend ist, um alles Wismuth als Metall auszufällen.

40 ccm einer Wismuthlösung mit 0.7316 Wismuthgehalt wurden mit 18.62 ccm (0.9946 g $SnCl_2$) Zinnchlorürlösung in überschüssiges Alkali gegossen. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0.7264 g | Wismuth | berechnet | 0.7316. |
| 2. | 0.7341 » | » | » | 0.7316. |
| Mittel | 0.7303 » | » | » | 0.7316. |

Das Wismuth wurde also, entsprechend der vorangegangenen Berechnung, vollständig als Metall gefällt.

Zur Darstellung von Oxydul nahmen nun Schiff und Schneider den dritten Theil des Zinnchlorürs, der, wie oben bewiesen, zur vollständigen Ausfällung des Wismuths als Metall nöthig ist. Wie vorauszusehen, ergaben unsere Analysen, dass auch in der That nur der dritte Theil an Wismuth ausfällt, während das Uebrige durch die vorhandene Kalilauge als Metahydrat bezw. Oxychlorid abgeschieden wird.

| | | |
|---|---|---|
| Angew. 0.7317 Wismuth : 3 = | **0.2439** | Wismuth |
| Gef. | 0.2426 | » |
| | 0.2359 | » |
| | 0.2358 | » |
| | 0.2398 | » |
| Im Mittel | 0.2385 | Wismuth. |

Diese gefundenen Resultate bleiben aus dem oben angeführten Grunde (Löslichkeit des Wismuths in Salzsäure bei Luftzutritt) etwas hinter der Theorie zurück, doch besitzen sie für den vorliegenden Zweck hinreichende Genauigkeit[1]).

Wir werden nun auf Grund unserer Versuche die Zusammensetzung des vermeintlichen Wismuthoxyduls, sowie die im Verlaufe seiner Darstellung auftretenden Reactionen kurz erörtern und schicken zur Erläuterung einige Worte über die Dartellung des Wismuthoxyduls voraus.

Die ältesten Darstellungsweisen (Vogel), nach denen das sogenannte Oxydul auf umständlichen Wegen gewonnen wurde, können hier füglich übergangen werden, weil das auf diesem Wege gewonnene Oxydul von den betreffenden Autoren selbst als nicht einheitlich bezeichnet wird; wir führen daher gleich das anscheinend brauchbarste

[1]) In Folge des hohen Atomgewichtes des Wismuths ändert sich das Gewicht des Wismuthoxydul genannten Gemenges verhältnissmässig um weniges, nämlich nur um 0.1 pCt., wenn dasselbe 3 pCt. weniger metallisches Wismuth enthält, als der Formel $Bi + Bi_2O_3 = 3BiO$ entspricht.

Verfahren von R. Schneider[1]) an, welcher im Jahre 1853 folgende Vorschrift zur Darstellung giebt.

»Ein Gemisch der schwach sauren Lösung von 1 Aequivalent Wismuthchlorid und 1 Aequivalent Zinnchlorür wird in eine mässig verdünnte Kalilösung (1 Theil Kali auf 16 Theile Wasser) eingegossen, sodass Kali im Ueberschuss vorhanden ist. Es fällt Wismuthoxydul mit wenig Zinnsäure verbunden nieder, und aus dem braunen, voluminösen Niederschlag lässt sich durch Behandeln mit concentrirter Kalilösung die Zinnsäure bis auf Spuren vom Wismuthoxydul abscheiden. Man erhält schliesslich ein schwarzgraues, mehr oder weniger krystallinisches Pulver, doch enthält dasselbe stets Wasser und zwar durchschnittlich 1 pCt.«

Im Jahre 1861 erschien eine weitere, wichtige Abhandlung von Hugo Schiff in den Annalen der Chemie und Pharmacie Band 119, worin er anführt, dass er durch wiederholtes Auswaschen mit kochendheisser, concentrirter Kalilauge und schliessliches Trocknen im Kohlensäurestrom bei 120° ein Product erhalten habe, dessen sorgfältige und mehrfach ausgeführte Analysen ergeben, dass dasselbe genau ein Atom Sauerstoff auf ein Atom Wismuth enthielt. Damit war unzweifelhaft das bedeutendste Argument für die Existenz des Wismuthoxyduls erbracht und die alte Streitfrage anscheinend entschieden.

Wie Schiff zu dem Resultate kommen musste, soll im Folgenden gezeigt werden.

Zur Darstellung des Wismuthoxyduls soll nach Vorstehendem 1 Aequivalent Zinnchlorür auf 1 Aequivalent Wismuth angewendet werden. Aus unseren, schon angegebenen Versuchen geht aber hervor, dass in diesem Falle nach der Gleichung

$$3\,Bi_2O_3 + 3\,Na_2SnO_2 = 2\,Bi + 2(Bi_2O_3) + 3\,Na_2SnO_3$$

nur ein Drittel des vorhandenen Wismuths und zwar in der Kälte als Metall abgeschieden wird, während der Rest als Hydroxyd bezw. Wismuthoxychlorid (Stromeyer) niedergeschlagen wird. Ferner enthält der Niederschlag noch Zinnsäure. Das Verhalten der eben genannten Bestandtheile dieses Gemenges gegenüber Kalilauge ist nun folgendes:

Metallisches Wismuth wird nicht verändert.

Wismuthmetahydrat geht in alkalischer Flüssigkeit schon bei 70—80° theilweise in Oxyd über[2]).

Wismuthoxychlorid wird von verdünnter Kalilauge nicht angegriffen[3]), beim Kochen in geringem Maasse zersetzt[4]); heisse con-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1853, Bd. I, 327.

[2]) Arppe, Ann. d. Phys. u. Chem. Poggend. 64, 237.

[3]) Stromeyer u. Jacquelin.

[4]) Stromeyer (siehe die üblichen Handbücher) wies zuerst die Bildung von Wismuthoxychlorid nach.

centrirte Kalilauge zersetzt es vollständig unter Abscheidung von Wismuthoxyd (Jacquelin und Phillips).

Zinnsäure wird von Kalilauge gelöst.

Nach der geeigneten Behandlung mit Kalilauge resultirt demnach ein Gemenge von 1 Theil Wismuth und 2 Theilen Wismuthoxyd, welches genau 1 Theil Wismuth auf 1 Theil Sauerstoff enthielt.

Damit sind die Vorgänge bei der Darstellung des Oxyduls klar gelegt, und aus dem bisher Gesagten ergiebt sich zur Genüge, dass der Process, der bei der Einwirkung einer Lösung von alkalischem Zinnchlorür in Natronlauge auf Wismuthsalze sich abspielt, einfach der Gleichung

$$Bi_2O_3 + 3Sn{<}^{ONa}_{ONa} = 2Bi + 3Na_2SnO_3$$

entspricht und nicht der bisher angenommenen

$$Bi_2O_3 + Sn(ONa)_2 = 2BiO + Na_2SnO_3.$$

Ueber das angeblich durch Reduction höherer Oxyde im Wasserstoff- oder Kohlensäure-Strom dargestellte Suboxyd möchten wir nur bemerken, dass alle in dieser Hinsicht gemachten Berichte, soweit sie Angaben über die Farbe des Productes enthalten, darin übereinstimmen, dass dieselbe keine einheitliche war und die Substanz schon dem blossen Auge das Aussehen eines Gemenges darbot. (Muir, Journal of the Chemical Society 39, 21, 1881.)

Der Einwand Schiff's[1]), dass Quecksilber aus dem Oxydul kein Wismuth aufnahm, beweist, wie beistehender Versuch zeigt, nichts gegen unsere Auffassung, nämlich, dass das vermeintliche Oxydul kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von elementarem Wismuth und Oxyd ist. Mengt man feinpulvriges, frisch gefälltes Wismuth mit der doppelten Menge ebenfalls sehr feinpulvrigen Oxyds und schüttelt mit Quecksilber, so nimmt das Quecksilber keine Spur Wismuth auf. Wir fanden bei diesen Versuchen, dass frisch gefälltes Wismuth ohne Beimengung sich ausserordentlich leicht schon beim Schütteln in der Kälte amalgamirt, dass dagegen ein verhältnissmässig geringer Zusatz von Oxyd oder Metahydrat bezw. Oxychlorid die Amalgamation schon wesentlich beeinflusst, und ein grösserer Zusatz dieselbe sogar ganz unmöglich macht.

Zum Schlusse möchten wir auch noch den Gesichtspunkt zur Geltung bringen, dass wir auch bei den übrigen Reductionsmitteln, wie unterphosphorige Säure[2]), hydroschweflige Säure, Formaldehyd[3]), welche zum Theil mit überraschender Leichtigkeit auf Wismuthsalze

[1]) Schiff, Ann. d. Chem., 1861, 119.

[2]) Muthmann u. Mavrow, Ueber die Best. v. Wismuth, Zeitschrift für anorg. Chemie.

[3]) Vanino u. Treubert, Ueber die Best. v. Wismuth, diese Berichte 31, 1303.

einwirken, ebenso wenig die Bildung von Oxydul wahrnehmen konnten, obschon wir unter den verschiedenartigsten Bedingungen dasselbe darzustellen versuchten. Die Reduction ging hierbei stets bis zu tiefschwarz gefärbtem Metall.

Bei sehr schwacher Alkalisirung wurde durch genannte Reductionsmittel metallisches Wismuth in höchst fein vertheiltem Zustande ausgeschieden, welches das aus salzsaurer Lösung ausgeschiedene Oxychlorid prächtig blau färbt, eine Beobachtung, die wir auch bei den Bleisalzen machten.

## 389. Felix B. Ahrens: Synthesen in der Piperidinreihe.

(II. Abhandlung.)

[Aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im letzten Jahrgang dieser »Berichte« [1]) habe ich eine Base $C_{10}H_{18}N_2$ beschrieben, welche durch Elektrolyse von Nitrosopiperidin in schwefelsaurer Lösung an der Anode entstanden war. Zur besseren Charakterisirung derselben wurde sie in den Thioharnstoff übergeführt, welcher sich beim Kochen der absolut alkoholischen Lösung der Base mit überschüssigem Phenylsenföl nach einiger Zeit als ein gelber, in Alkohol und Wasser nahezu unlöslicher Krystallkuchen abschied. Derselbe stellte den *Dithioharnstoff*,

$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NCSNHC_6H_5\\ \diagdown NCSNHC_6H_5\end{matrix},$$

dar, welcher bei 183° schmolz.

$C_{24}H_{28}N_4S_2$. Ber. S 14.63. Gef. S 14.55.

Behufs Aufklärung der Constitution der Base wurde zunächst nach der Natur der beiden Stickstoffatome geforscht. Gegen Benzolsulfochlorid erwies sie sich als secundär, indem sie ein öliges, in Alkalien und Säuren unlösliches Sulfamid bildete. Schon in meiner letzten Mittheilung konnte ich eine salzsaure Monobenzoylverbindung beschreiben, die beim Zusammengiessen trockner ätherischer Lösungen der Base und Benzoylchlorid sich als weisses Pulver vom Schmp. 145—147° ausschied. Schüttelt man eine wässrige Lösung der Base mit Benzoylchlorid und Alkalilauge, sorgt für vollständige Zerstörung des überschüssigen Säurechlorids, schüttelt mit Aether aus und reinigt die Aetherlösung durch Waschen mit etwas verdünnter Säure und Wasser, so erhält man nach sorgfältigem Trocknen der

[1]) Diese Berichte 30, 533.

Aetherlösung und Verdampfen des Aethers ein hellgelbes Harz, welches eine Monobenzoylverbindung, $C_{10}H_{17}N_2 . C_7H_5O$, darstellt.

$C_{10}H_{17}N_2 . C_7H_5O$. Ber. N 10.66. Gef. N 10.5.

Die Versuche, mittels Benzoësäureanhydrid aus der Base oder der Monobenzoylverbindung eine Dibenzoylverbindung darzustellen, scheiterten bezw. führten zu keinem sicheren Resultate, da die Reactionsproducte wenig erquickliche Harze bildeten. Ebenso wenig lieferte Essigsäure-Anhydrid ein sicher zu charakterisirendes Product.

Es lässt sich demnach nur die Natur des einen Stickstoffatoms zweifellos als secundär erklären.

Bei der Behandlung der Base $C_{10}H_{18}N_2$ mit Zinn und Salzsäure spaltet sich dieselbe in zwei Basen $C_5H_{11}N$. Es lag am nächsten, die Entstehung von Piperidin bei der angeführten Reduction zu erwarten; jene beiden Basen sind indessen kein Piperidin, sondern stellen zwei isomere Amine der Fettreihe dar, die sich in allen ihren Eigenschaften von einander und vom Piperidin sehr scharf unterscheiden. Die $\alpha$-Base ist, ebenso wie ihre einfachen Salze mit Mineralsäuren, dickölig, die $\beta$-Base und ihre analogen Verbindungen sind fest. In diesen beiden Spaltungsbasen war die Natur der Stickstoffatome mit Sicherheit festzustellen und zwar durch ihr Verhalten gegen Benzolsulfochlorid. Wurde jede der beiden, reinen Basen mit diesem Reagens und überschüssiger Kalilauge bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs geschüttelt, so erhielt man in beiden Fällen alkaliunlösliche Sulfamide, und zwar stellte das der $\alpha$-Base ein dickes Oel, das der $\beta$-Base nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schöne Krystalle vom Schmp. 160° dar. Beide Basen sind demnach secundär und da der Piperidinring in denselben nicht mehr vorhanden ist, so müssen sie als durch Sprengung desselben hervorgegangene secundäre Amine der Fettreihe angesprochen werden. Es fragt sich nun, an welcher Stelle des Ringes die Sprengung eingetreten und die nothwendige doppelte Bindung anzunehmen ist. Da gleichzeitig eine Wasserstoffwanderung angenommen werden muss, indem bei der Elektrolyse des Nitrosopiperidins an der Anode wenigstens ein Wasserstoff an die Stelle einer aboxydirten Stickoxydgruppe tritt, so ist jedenfalls die einfachste Annahme, dass die Ringsprengung zwischen Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom eintritt; die frei werdende Stickstoffvalenz müsste dann mit dem andern benachbarten oder einem andern Kohlenstoffatom in Bindung treten. Man gelangt dabei aber zu wenig wahrscheinlich aussehenden Configurationen. Es bleibt dann nur übrig, die Ringsprengung zwischen zwei Kohlenstoffatomen anzunehmen; die Isomerie der beiden Basen $C_5H_{11}N$ findet dann ihre Erklärung darin, dass die Sprengung an zwei verschiedenen Stellen des Ringes eingetreten ist

Eine doppelte Bindung muss alsdann in beiden Verbindungen angenommen werden; diese nachzuweisen, wurde ein Bromadditionsproduct darzustellen versucht. Dabei wurden einmal Brom und Base in geeigneten Lösungsmitteln zusammengegeben; dann wurden auch Brom und Base neben bezw. über einander unter eine Glasglocke gestellt. In allen Fällen trat Bromwasserstoffabspaltung und Bildung einer bromwasserstoffsauren Brombase ein.

Mit dem Nachweise der offenen Ketten in den beiden durch Wasserstoffaddition erhaltenen Spaltstücken $C_5H_{11}N$ ergiebt sich gleichzeitig, dass auch die Base $C_{10}H_{18}N_2$ kein Ringgebilde sein kann, sondern als Diamin der Fettreihe angesehen werden muss. Auch sie spaltet bei der obigen Behandlung mit Brom sogleich Bromwasserstoff ab.

Die Aufspaltung des Piperidinringes bei der elektrolytischen Oxydation einer schwefelsauren Lösung von Nitrosopiperidin vollzieht sich noch in anderer Weise, nämlich unter Bildung von Amidofettsäuren. In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand wurde bereits erwähnt, dass durch Ausschüttelung des sauren Reactionsproductes eine Säure erhalten werden konnte; dieselbe schmolz bei 176—178°. Es wurden zur Identificirung derselben zwar genügende Mengen nicht erhalten; im Hinblick aber, dass auf dieselbe Weise aus Nitroso-$\alpha$-pipecolin eine Amidocapronsäure (s. die folgende Abhandlung von Widera) erhalten worden ist, darf in jener Säure wohl eine Amidovaleriansäure vermuthet werden.

Eine zweite Säure wurde auf folgende Weise isolirt. Das ursprüngliche Reactionsproduct wurde durch Baryt von der Schwefelsäure befreit und dann mit überschüssigem Baryt destillirt. Nach Abtreiben der Basen wurde durch Kohlendioxyd der Baryt entfernt, und das Filtrat alsdann eingedampft. Es hinterblieb ein Syrup, in welchem ein grosser Krystallkuchen eingebettet war. Letzterer bestand aus Baryumnitrat; die Nitrosogruppe des Nitrosopiperidins war als Salpetersäure abgespalten. Der durch absoluten Alkohol extrahirte Syrup war nicht zur Krystallisation zu bringen; er wurde aufgelöst und bei Vermeidung eines Ueberschusses mit Schwefelsäure zersetzt; die saure Lösung hinterliess nach dem Eindunsten einen Syrup, der nicht fest wurde; krystallisirte Metallsalze waren ebenfalls nicht zu erhalten; möglicher Weise lag das an Verunreinigungen der Säure. Es glückte aber, aus absolut alkoholischen Lösungen ein Platindoppelsalz zu erhalten, welches in gelben Blättchen krystallisirte, die in Wasser sehr löslich waren und bei 170° unter Zersetzung schmolzen.

$(C_5H_{11}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 18.7, H 3.73, Pt 30.2.
Gef. » 19.0, » 4.3, » 30.0.

Diese Zahlen stimmen auf das Platindoppelsalz einer Amidovaleriansäure. Dass diese wirklich die Amidogruppe enthält, ergab sich aus der Stickstoffentwickelung beim Behandeln mit salpetriger Säure.

Ob diese Säuren aus dem Diamin oder aus dem Piperidin bezw. Pipecolin direct entstanden sind, lässt sich mit Sicherheit nicht sagen, doch ist die erstere Annahme wahrscheinlicher, da die Säuren nicht identisch sind mit denen, die durch directe Oxydation der resp. Piperidinbasen bezw. ihrer Benzoylverbindungen erhalten worden sind.

Endlich muss noch des alkalischen Destillates gedacht werden, welches durch Ausschütteln mit Chloroform von dem Diamin befreit war. Da dasselbe auch nach der Ausschüttelung stark alkalisch reagirte, wurde es mit Salzsäure neutralisirt und durch Eindampfen eine beträchtliche Menge Chorhydrat gewonnen. Dieselbe bestand grösstentheils aus Salmiak; durch geeignete Behandlung mit absolutem Alkohol wurde dieser möglichst entfernt und das extrahirte Salz mit Goldchlorid versetzt. Es wurden zwei verschieden aussehende Goldsalze erhalten; das eine stellte glänzende Blättchen vom Schmp. 206°, das andere, leichter lösliche, grosse, salmiakähnliche Nadeln vom Schmp. 213° dar.

$(C_5H_{11}N.HCl)AuCl_3$. Ber. C 14.15, H 2.83, Au 46.22.
Salz I. Gef. » 14.60, » 3.40, » 45.81.
» II. » » 14.20, » 3.30, » 46.15.

Aus dem ersten Salz wurde durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Platinchlorid ein leicht lösliches Platindoppelsalz dargestellt, das bei 194° unter Zersetzung schmolz und an der Luft verwitterte.

$(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ber. $H_2O$ 3.02. Gef. $H_2O$ 2.67.
$(C_5H_{11}.NHCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 33.55. Gef. Pt 33.45.

Die Salze wiesen wohl auf Piperidinverbindungen hin, doch zeigten sie von den bekannten Eigenschaften einige Abweichungen. Es wurde daher durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge das Sulfamid dargestellt und ein Parallelversuch mit Piperidin vorgenommen. In beiden Fällen schied sich sogleich eine feste Verbindung aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne weisse Nadeln vom Schmp. 94° darstellten. Zur Schwefelbestimmung nach Carius musste 3 Tage lang auf ca. 250° erhitzt werden, um eine vollständige Oxydation zu erreichen. Die Analysen ergaben das gleiche Resultat.

$C_5H_{10}N.SO_2C_6H_5$. Ber. S 14.22. Gef. S 14.04, 14.3.

Endlich wurde auch noch die freie Base dargestellt und dieselbe an ihrem Geruch etc., sowie aus ihrem Carbonat als Piperidin

charakterisirt. Wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Reaction im Anodenraume vor sich geht, dass also Wasserstoff zum Ersatz der Stickoxydgruppe garnicht disponibel wird, so ist diese Bildung von Piperidin durchaus bemerkenswerth. (Vergl. auch die folgende Abhandlung von Widera.)

Breslau, den 2. August 1898.

## 390. R. Widera: Elektrolyse von Nitroso-α-Pipecolin und Nitroso-Tetrahydrochinolin.

[Aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im Verfolg der Untersuchungen von Felix B. Ahrens über »Synthesen in der Piperidinreihe« habe ich die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Nitroso-α-Pipecolin in schwefelsaurer Lösung studirt. Das Theerpicolin, welches ich verwandte, wurde durch das Quecksilberdoppelsalz gereinigt und kam chemisch rein zur elektrolytischen Reduction, wobei die von F. B. Ahrens ermittelten Versuchsbedingungen beobachtet wurden. Das Reactionsproduct wurde mit salpetriger Säure behandelt und die getrocknete Nitrosoverbindung im Vacuum destillirt. Da die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Nitroso-α-pipecolin an der Kathode im hiesigen Institut schon von Max Kling[1]) studirt worden war, so richtete ich mein Augenmerk auf die Aufklärung des complicirteren Reactionsverlaufes an der Anode. Es wurde im Allgemeinen in derselben Weise gearbeitet, wie sie von Ahrens bei der Elektrolyse von Nitrosopiperidin angewendet worden war, nur mit einigen Modificationen. Je 10 g Nitrosopipecolin wurden in der 10-fachen Menge 30-procentiger Schwefelsäure und etwas Alkohol gelöst; die Lösung kam in eine Thonzelle, die in einem Becherglase von 30-procentiger Schwefelsäure umgeben war und wurde hier 1—2 Stunden lang der oxydirenden Wirkung eines Stromes von 14 Amp. pro qdm und 5—6 Volt Spannung ausgesetzt; als Anode diente Platin, als Kathode wurde Blei verwandt. Der Reactionsverlauf ist sehr energisch, er führt zur theilweisen Zerstörung der Substanz unter Bildung von Ammoniak und Kohlendioxyd; von letzterem wurden im Mittel 16 pCt. des der Elektrolyse unterworfenen Nitrosopipecolins erzeugt. Die Temperatur erhöht sich selbst bei Wasserkühlung beträchtlich. Es wurde in der Regel so lange elektrolysirt, bis eine herausgenommene Probe in Wasser kein Oel

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie, II. Heft, 26.

mehr abschied. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt; die farblose Aetherlösung wurde über Chlorcalcium getrocknet. Schon nach kurzem Stehen schieden sich feine Nadeln ab, deren Menge mit der zunehmenden Wasserentziehung des Aethers zunahm. Sie wurden durch Filtration gesammelt, worauf der Aether nach dem Verdunsten nichts mehr hinterliess. Die Krystallabscheidung wurde aus Alkohol umkrystallisirt und in feinen Nadeln vom Schmp. 214—215° erhalten, die sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, nicht in trocknem Aether lösten. Sie besassen die Zusammensetzung einer Amidocapronsäure, $C_5H_{10}(NH_2).COOH$, von noch unbekannter Constitution.

$C_6H_{13}NO_2$. Ber. C 54.96, H 9.92, N 10.61.
Gef. » 54.64, » 10.04, » 10.66.

Sie bildete mit Salzsäure ein Chlorhydrat, welches luftbeständige, feine Krystallschuppen darstellte und bei 196° schmolz, sowie ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Chloroplatinat, welches in Nadeln vom Schmp. 204° krystallisirte.

Das von dieser Säure durch Ausschüttelung befreite Reactionsproduct wurde zur Entfernung der meisten Schwefelsäure mit Baryt behandelt, das Baryumsulfat abgesaugt, das Filtrat mit überschüssigem Baryt versetzt und im Dampfstrom destillirt, so lange das Destillat noch alkalisch reagirte. Der Kolbenrückstand wurde mit Kohlendioxyd behandelt, das Baryumcarbonat wurde abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Es blieb ein Rückstand, der aus Baryumnitrat und einem harzigen, organischen Baryumsalze bestand. Aus diesem eine zur Analyse geeignete Säure oder andere, einfache oder Doppelsalze zu gewinnen, gelang leider nicht; nur konnte bei der hygroskopischen, syrupösen und nicht destillirbaren Säure Stickstoffentwickelung bei der Behandlung mit salpetriger Säure constatirt werden; so dürfte auch hier eine Amidosäure vorliegen, wie sie Ahrens (s. vorst. Abhandlung) beim Nitrosopiperidin erhalten hat.

Das alkalische Destillat wurde oft mit Chloroform ausgeschüttelt, dann mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Das Salzgemisch bestand aus Chlorammonium und α-Pipecolinchlorhydrat. Das letztere schmolz bei 190° und ergab bei der Analyse

$C_6H_{13}N.HCl$. Ber. Cl 26.19. Gef. Cl 26.02.

Das daraus in Nadeln gewonnene Chloroplatinat zeigte den Schmp. 196° und ergab

$(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 32.26. Gef. 31.98.

Hervorgehoben sei, dass die relative Menge des Pipecolins viel grösser war, als die bei der Elektrolyse von Nitrosopiperidin gewonnene Quantität Piperidin.

Die Chloroformausschüttelung wurde über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet, und das Lösungsmittel unter Luftverdünnung ab-

destillirt. Es restirte ein hellgelber Syrup, der an der Luft schnell nachdunkelte und verharzte. Es gelang deshalb nicht, ihn zur Krystallisation zu bringen; seine Eigenschaften glichen denen des aus Nitrosopiperidin erhaltenen Diamins: es reducirte stark Metalllösungen und gab weder einfache noch Doppelsalze. Auch Destillation des Syrups im Vacuum führte nicht zu einem analysenreinen Product. Dass derselbe Reactionsverlauf eingetreten war, wie bei der elektrolytischen Oxydation und Aufspaltung des Nitrosopiperidins, konnte indessen doch nachgewiesen werden, denn es gelang durch Kochen der Base mit Phenylsenföl in absolut alkoholischer Lösung einen Monothioharnstoff, $C_{12}H_{23}N_2.CSNHC_6H_5$, in zarten Krystallschuppen vom Schmp. 116° (aus Alkohol) zu gewinnen.

$C_{12}H_{23}N_2.CSNHC_6H_5$. Ber. C 68.88, H 8.78, S 9.67.
Gef. » 68.80, » 8.84, » 9.77.

In derselben Weise wie oben beschrieben, wurde dann noch die Elektrolyse von Nitrosotetrahydrochinolin an der Anode durchgeführt. Es zeigte sich eine völlige Abweichung des Reactionsverlaufes, denn es wurde nur Tetrahydrochinolin gewonnen.

Breslau, den 3. August 1898.

---

## 391. Felix B. Ahrens: Synthesen in der Piperidinreihe.

### III. Abhandlung:

### Condensation des Piperidins durch Natrium.

[Mittheilung aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. August.)

Pyridinbasen lassen sich bekanntlich unter dem Einfluss von Natrium in der Weise condensiren, dass aus 2 Molekülen derselben 2 Atome Wasserstoff austreten und Bindung zwischen 2 Pyridinringen eintritt, wodurch »Dipyridyle« entstehen. Bei Piperidinbasen ist eine analoge Reaction bisher nicht gelungen. In der That wirkt Natrium auf Piperidin nicht in der gedachten Art ein. Lässt man die beiden Substanzen längere Zeit zusammenstehen, so verändert sich das Natrium wohl, es wird von aussen nach innen fortschreitend zu einer glasigen, durchsichtigen Masse, ohne zu zerfallen oder seine Form zu ändern. An dem Piperidin aber konnte eine Veränderung nicht festgestellt werden. Jedenfalls ist der starke Basencharakter des Piperidins an dem Nichtzustandekommen der Condensation Schuld. Es wurde daher versucht, dieses Resultat dadurch zu erreichen, dass das Natrium auf solche Verbindungen des Piperidins zur Reaction gebracht wurde, in denen der Basencharakter abgeschwächt bezw. auf-

gehoben war. Als solche geeignet waren das Benzoylpiperidin und das Nitrosopiperidin. Diese beiden Verbindungen wurden in völlig trocknem Zustande in reinem, trocknem Aether gelöst und mit blanken Natriumscheiben versetzt, deren Gewichtsmenge halb so gross war wie die der Piperidinverbindung. Bald zeigte sich der Eintritt der Reaction; bei der Benzoylverbindung nahm das Natrium rothe, dann blaue Farbe an, bei dem Nitrosokörper trat Salzabscheidung ein. Unter öfterem Umschütteln blieben die Massen 8—14 Tage stehen. Dann wurde der Aether abgegossen, der nach dem Abdunsten geringe Mengen der Ausgangsmaterialien zurückliess, und die trocknen Salzmassen vorsichtig in Wasser eingetragen. Bei dem Producte aus Nitrosopiperidin hob sich dabei langsam ein dickes, gelbes Oel an die Oberfläche; es wurde dann mit Aether ausgeschüttelt, wobei bei dem Nitrosoproduct eine fortwährende Gasentwickelung auffiel. Die ätherischen Lösungen wurden mit verdünnter Säure ausgeschüttelt u. s. w. Das Reactionsproduct aus Benzoylpiperidin lieferte durch Säureausschüttelung der Aetherlösung Piperidin, durch Verdunsten der davon befreiten Aetherlösung ein von Krystallen durchsetztes Oel, beim Ansäuern der mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Lösung Benzoësäure. Das Gemenge von Oel und Krystallen wurde durch etwas verdünnten Alkohol möglichst getrennt und das Oel im Vacuum destillirt, wobei das Quecksilber bei 91 mm bis 224° stieg und ein gelbes, dickes Oel überging; die Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so körnige Krystalle erhalten. Dieselben zeigten bei der Elementaranalyse einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt, der sich bei jedesmaligem Umkrystallisiren etwas erniedrigte, aber auch nach viermaligem Reinigen fielen die Zahlen immer noch etwas zu hoch aus. Die Krystalle ergeben:

$C_{10}H_{18}N_2(C_7H_5O)_2$. Ber. C 76.7, H 7.4.
Gef. » 77.5, » 7.67.

Das gelbe Oel ergab:

$C_{10}H_{19}N_2(C_7H_5O)$. Ber. C 74.8, H 8.8.
Gef. » 74.31, » 8.78.

Das Reactionsproduct aus der Nitrosoverbindung lieferte eine erhebliche Menge eines dicken, schmierigen Oeles, welches nach dem Verdunsten der mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelten Aetherlösung hinterblieb und nicht weiter untersucht wurde; in die Salzsäurelösung waren Basen gegangen, die durch Platinchlorid in Salze überführt wurden. Es krystallisirte das Chloroplatinat des $\gamma$-Dipiperidyls[1]; neben der letzteren Base schien noch Piperylhydrazin entstanden zu sein.

[1]) F. B. Ahrens, diese Berichte 24, 1479.

Das Chloroplatinat krystallisirte in schwer löslichen Nadeln und Blättchen, die bis 285° nicht schmolzen. Die getrockneten Krystalle ergaben:

$C_{10}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. Ber. C 20.83, H 3.82, Pt 33.68.
Gef. » 20.85, » 4.03, » 33.78.

Das Platinsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem in Krystallnadeln gewonnenen Chlorhydrat das Golddoppelsalz dargestellt, welches Nadeln bildete, die sich oberhalb 210° allmählich zersetzten.

$C_{10}H_{20}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Ber. Au 46.38. Gef. Au 46.00.

Aus dem Reste des Chlorhydrats wurde in gewöhnlicher Weise die Nitrosoverbindung dargestellt und in Krystallnadeln vom Schmp. 138—139° erhalten.

Damit war die Base als γ-Dipiperidyl charakterisirt. Die Ausbeuten bei diesen Reactionen lassen zu wünschen übrig.

Breslau, den 3. August 1898.

---

## 392. Franz Huth: Ueber das $\alpha\alpha'\alpha'$-Tetramethyldipyridyl.

(Mittheilung aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das zu dieser Arbeit nothwendige $\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin wurde aus oberschlesischem Steinkohlentheeröl gewonnen. Ueber die dabei befolgte Methode zur Abscheidung des Anilins, der Phenole u. s. w. wird später ausführlich berichtet werden. Zur Reindarstellung des Lutidins wurde der von Ladenburg angegebene Weg beschritten und auf diese Weise ein ganz reines Lutidin vom Sdp. 142—143° erhalten.

Das Lutidin wurde nun mit blankem, metallischem Natrium zusammengebracht, doch zeigte sich auch nach wochenlangem Stehen im verschlossenen Kolben keinerlei Einwirkung. Dasselbe Resultat erhielt ich beim Erhitzen in kochendem Wasser bei zugeschmolzener Röhre. Die Einwirkung begann erst bei höherer Temperatur. Am günstigsten erwies sich folgende Versuchsanordnung. 10 g der Base wurden mit 5 g metallischem, blankem Natrium in eine Röhre eingeschmolzen und 8—10 Stunden auf 180—200° erhitzt. Das Reactionsproduct ist eine schwarze, feste Masse mit eingeschlossenen Stückchen unveränderten

Natriums, die fest an den Röhrenwandungen haftet. Die Röhre wird nun zerschlagen und das Reactionsproduct nach und nach in Wasser eingetragen. Nach einigem Stehen scheiden sich — die ganze Flüssigkeit erfüllend — dünne, weisse Nadeln ab. Zur Reinigung des Reactionsproductes können nun zwei Wege beschritten werden. Man treibt entweder die neu gebildete Base mittels Wasserdämpfen über, es scheidet sich dann im Destillate die Base in schneeweissen Nadeln ab. Hierzu ist aber zu bemerken, dass dies sehr langsam vor sich geht, da die Base schwer mit Wasserdämpfen flüchtig ist; oder man saugt die Base, nachdem sie sich ausgeschieden, ab und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Zum Zwecke der Analyse wird die Base durch Umwandeln in das Quecksilberdoppelsalz gereinigt. Zu bemerken ist noch, dass beim Oeffnen der Röhren ein beträchtlicher Druck vorhanden war, trotzdem die Röhren vor dem Zuschmelzen längere Zeit im warmen Wasser gehalten wurden, um sämmtliche etwa noch vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen und Wasserstoffentwickelung bei der späteren Reaction auszuschliessen. Die Ausbeute ist keine gute, es bilden sich ölige Nebenproducte, die später untersucht werden.

Die Base krystallisirt aus kochendem Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, in langen, dünnen, weissen Nadeln vollständig aus. Sie schmilzt bei 148—149°, ist in Alkohol und Aether löslich und hat nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2$.

$C_{14}H_{16}N_2$. Ber. C 79.28, H 7.54, N 13.20.
Gef. » 79.88, » 7.92, » 13.85.

Zur weiteren Charakterisirung wurde die Base übergeführt in das

Platindoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl . PtCl_4$.

Rothgelbe, lange Nadeln aus Wasser; bei 280° noch nicht geschmolzen.

$C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Ber. C 27.18, H 2.91, Pt 31.44.
Gef. » 27.73, » 3.32, » 31.27.

Pikrat, $C_{14}H_{16}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Krystallisirt in langen, gelben Nadeln aus Wasser; beginnt sich bei 230° zu schwärzen und schäumt auf bei 273°.

$C_{14}H_{16}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 46.26, H 3.28.
Gef. » 45.67, » 3.35.

Golddoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3$.

Bildet schöne, gelbe Nadeln und ist leicht umzukrystallisiren; bei 216° zersetzt es sich unter Aufschäumen nach vorhergehender Schwärzung.

$C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3$. Ber. Au 44.15. Gef. Au 44.20.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl . 2HgCl_2$.

Weisse, perlmutterartig glänzende Blättchen, oder bei langsamer Krystallisation centimeterlange, sehr schöne Spiesse; bei 280° tritt Verkohlung ein.

$C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl . 2HgCl_2$. Ber. C 20.33, H 2.17, Hg 48.43.
Gef. » 20.76, » 2.88, » 48.82.

Um die Constitution der neuen Base zu bestimmen, wurde dieselbe der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen und zwar in folgender Weise: 4 g der reinen Base wurden eingetragen in eine Lösung von 18 g übermangansaurem Kalium in 1500 g Wasser; es erwies sich als am günstigsten, den Oxydationsprocess bei etwa 45° verlaufen zu lassen, er nimmt dann 8—10 Tage in Anspruch. Nach Verlauf dieser Zeit war völlige Entfärbung eingetreten. Es wurde von Braunstein abfiltrirt und der Braunstein mit Wasser ausgekocht. Die so erhaltene klare Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich die Säure als unlöslicher, weisser Niederschlag abschied. Sie wurde durch Auskochen mit Wasser gereinigt und der Analyse unterworfen.

$C_{14}H_{12}(COOH)_4N_2$. Ber. C 50.60, H 2.40, N 8.43.
Gef. » 50.66, » 2.79, » 8.83.

Die vier Carboxylgruppen mussten sich nun als $\alpha$-Carboxyle nach der bekannten Methode mit Eisessig abspalten lassen. Diese Voraussetzung erwies sich als richtig, denn die vorgedachte Abspaltung ging quantitativ vor sich, und es restirte eine krystallisirte Base.

Die Ausführung geschah in folgender Weise: 0.2 g der Säure wurden mit 5 g Eisessig bei 200° im zugeschmolzenen Rohre 4 Stunden lang erhitzt. Das Reactionsproduct, eine trübe Flüssigkeit, wurde filtrirt, das Filtrat zur Vertreibung des überschüssigen Eisessigs im Wasserbade eingedampft, mit Ligroïn aufgenommen und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die restirende Base krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 80° schmelzen. Dies ist annähernd der Schmelzpunkt des wasserhaltigen $\gamma$-Dipyridyls. Zur weiteren Identificirung wurde noch die für das $\gamma$-Dipyridyl charakteristische Reaction mit Ferrocyankalium ausgeführt, die auch prompt eintrat. Demnach ist die neue Base als $\alpha\alpha\alpha'\alpha'$-Tetramethyl-$\gamma$-Dipyridyl anzusprechen.

Breslau, im August 1898.

## 393. Daniel Strömholm: Ueber Quecksilberhaloïddoppelsalze organischer Basen.

(Eingegangen am 15. August.)

Doppelsalze der Haloïdsalze der einwerthigen Basen mit denjenigen der zweiwerthigen existiren in ausserordentlich wechselnden Typen, von denen ich im Folgenden die an zweiwerthigem Metall reicheren »höhere«, die an solchem ärmeren »niedrigere« nennen will. Bis jetzt sind am meisten die Salze der Alkalimetalle, die meistens von niedrigen und mittleren Typen sind, untersucht; für das Studium der höheren Typen am geeignetsten sind die Quecksilberchloriddoppelsalze der organischen Basen. Auf Salze substituirter Ammoniake bezieht sich Topsoe's vorwiegend krystallographische Arbeit »krystallografisk-kemiske Undersogelser over homologe Forbindelser« (aus Oversigt over K. D. Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882). Im Folgenden werden zuerst die Quecksilberhaloïddoppelsalze einer Reihe Sulfin- und Thetinkörper beschrieben, wobei meist nur diejenigen Salze, die auf 1 Mol. Sulfin- oder Thetin-Haloïd wenigstens 1 Mol. Quecksilberhaloïd enthalten, berücksichtigt sind. Einige noch nicht beschriebene Basen, von denen Doppelsalze hier erwähnt werden, sollen später beschrieben werden.

### Quecksilberchloriddoppelsalze der Sulfinchloride[1]).

Keines der dargestellten Salze enthält Krystallwasser. Salze folgender Typen sind dargestellt:

$2RCl + HgCl_2$. Dieser Typus dürfte wie bei den Ammoniaksalzen, wo er sich beim Verdunsten einer viel überschüssiges RCl enthaltenden Lösung fast immer bildet, auch bei den Sulfinsalzen sehr gewöhnlich sein. Ich habe Salze dieses Typus nur bei dem Trimethylsulfin dargestellt.

$RCl + HgCl_2$. Topsoe hat viele hierher gehörende Salze, aber öfters aus Lösungen mit überschüssigem RCl, erhalten; bei Sulfinen habe ich nur das Trimethylsulfinsalz aus der Lösung bekommen, aber Salze dieser Type entstehen wahrscheinlich ganz allgemein als Endproduct bei der Einwirkung von Aether, Alkohol u. s. f. auf Salze höherer Typen, wiewohl ich solche nur in wenigen Fällen rein dargestellt und analysirt habe.

$RCl + 2HgCl_2$. Ziemlich allgemeiner, am besten aus wässrigen Lösungen berechneter Menge der Componenten darstellbarer Typus.

$RCl + 3HgCl_2$. Seltener, als vorgebender zu gewinnen.

---

[1]) Ein grosser Theil der Abschnitte über Quecksilberchloriddoppelsalze der Sulfin- und der Thetin-Chloride sind schon in »Öfversigt af k. Vetenskaps-Akademins förhandlingar 1896, S. 447, publicirt.

$RCl + 6HgCl_2$. Beinahe völlig allgemeiner Typus. Die Salze, oftmals ziemlich rein aus Lösungen berechneter Mengen auskrystallisirend, sind immer am sichersten in folgender Weise rein zu gewinnen: ein Salz von niedrigerem Typus wird mit berechneter Menge Quecksilberchlorid durch Erwärmen in einer nicht allzu grossen Menge bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Sublimatlösung vollständig gelöst; die Lösung durch ein erwärmtes Filter in eine gleiche Sublimatlösung, die in manchen Fällen durch Kühlung verhindert wird, sich sehr über Raumtemperatur zu erwärmen, filtrirt. Den Niederschlag nimmt man alsbald auf ein Filter und presst schleunigst und vollständig aus.

Salze noch höherer Typen können, wie es scheint, nicht dargestellt werden. Sulfine, die ein zweiwerthiges Schwefelatom enthalten, geben Salze, die von obigen Typen abweichen, weil 1 Mol. Quecksilberchlorid beim Schwefel gebunden wird.

Wenn mehrere Analysen desselben Salzes mitgetheilt werden, sind fast immer Substanzen von verschiedenen Darstellungen verwendet.

### Trimethylsulfinverbindungen.

$2(CH_3)_3SCl + HgCl_2$ krystallisirt in grossen, wohl ausgebildeten Prismen, die bei 202—203° schmelzen (Analyse 1). Dasselbe Salz vom Schmp. 204° wurde als amorpher Niederschlag erhalten, wenn zur concentrirten weingeistigen Lösung von $(CH_3)_3SCl$ alkoholisches Quecksilberchlorid gesetzt wurde. (Analyse 2.)

Ber. Hg 40.32. Gef. Hg 40.03, 40.56.

$(CH_3)_3SCl + HgCl_2$. Entsteht beim Vermischen von Lösungen berechneter Mengen der Componenten und krystallisirt aus warmem Wasser in langen, feinen Nadeln aus (Analyse 1 und 2). Wie immer als Endproduct der Einwirkung von Aether u. s. f. (Analyse 3) erhältlich; entsteht auch beim Umkrystallisiren höherer Salze aus Salzsäure. Es schmilzt unter Zersetzung bei 193°.

Ber. Hg 52.22. Gef. Hg 52.23, 52.25, 52.18.

$(CH_3)_3SCl + 2HgCl_2$. Am besten aus Lösungen theoretischer Mengen, noch fast rein aus einer Lösung $1RCl : 4HgCl_2$ erhältlich. Es krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 128°.

Ber. Hg 61.16. Gef. Hg 61.24, 61.33.

Ein Salz von einem Typus zwischen 2 und $6HgCl_2$ kann hier ebenso wenig wie bei den meisten untersuchten Sulfinen dargestellt werden.

$(CH_3)_3SCl + 6HgCl_2$. Weisses Krystallpulver vom Schmp. 174°.

Ber. Hg 69.04. Gef. Hg 69.11, 68.93.

### Dimethyläthylsulfinverbindungen.

$(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + HgCl_2$. Wie alle folgenden Salze dieser Type durch Behandlung höherer Salze mit Aether gewonnen. Schmp. (völlig rein) 117—119°.

Ber. Hg 50.38. Gef. Hg 50.84.

$(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + 2HgCl_2$ (Schmp. 118 — 119°, bei meinem Thermometer 119—120.5°) und $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + 6HgCl_2$ (Schmp. 200°) sind schon von Klinger und Maassen (Ann. d. Chem. 243) beschrieben worden.

### Methyldiäthylsulfinverbindungen.

$CH_3(C_2H_5)_2SCl + HgCl_2$. Eine Probe sinterte bei 64°, war erst bei 73° völlig geschmolzen.

$CH_3(C_2H_5)_2SCl$ (Schmp. 98 — 99°) und $CH_3(C_2H_5)_2SCl + 6HgCl_2$ (Schmp. 203°) sind von Klinger und Maassen dargestellt.

### Triäthylsulfinverbindungen.

$(C_2H_5)_3SCl + HgCl_2$ schmilzt bei 82° zur trüben Flüssigkeit.

$(C_2H_5)_3SCl + 2HgCl_2$. Krystallisirt aus einer Lösung theoretischer Mengen in langen, platten Prismen oder Blättern vom Schmp. 126—127° aus. Das Salz mit $2HgCl_2$ ist auch hier wie bei den meisten Sulfinen aus einer Lösung $1RCl : 1HgCl_2$ erhältlich. Aus Salzsäure unverändert umkrystallisirbar.

Ber. Hg 57.47. Gef. Hg 57.50, 57.49.

Durch mehrere, hier nicht näher zu beschreibende Versuche habe ich hier, wie bei den meisten anderen Sulfinen constatirt, dass Salze zwischen dem mit 2 und dem mit $6HgCl_2$ nicht existiren. Das von Dehn (Ann. d. Chem. Suppl. 93) auf Grund einer schlecht stimmenden Analyse angegebene Salz $(C_2H_5)_3SCl + 4HgCl_2$ existirt nicht.

$(C_2H_5)_3SCl + 6HgCl_2$. Schmp. 189—190°.

Ber. Hg 67.41, Cl 25.92.
Gef. » 67.38, » 25.91.

### Methyläthylisopropylsulfinverbindungen.

$CH_3(C_2H_5)(C_3H_7)SCl + 2HgCl_2$, krystallisirt in langen Prismen vom Schmp. 88.5°.

Ber. Hg 57.47. Gef. Hg 57.68.

$CH_3(C_2H_5)(C_3H_7)SCl + 6HgCl_2$. Zersetzt sich bei 208°.

Ber. Hg 67.41. Gef. Hg 67.55, 67.46.

### Methyläthylnormalpropylsulfinverbindungen.

$CH_3(C_2H_5)(C_3H_7)SCl + 2HgCl_2$, krystallisirt in vierseitigen schiefwinkeligen Tafeln vom Schmp. 72—73°.

Ber. Hg 57.47. Gef. Hg 57.11.

$CH_3(C_2H_5)(C_3H_7)SCl + 6HgCl_2$. Schmp. 169°.

Ber. Hg 67.41. Gef. Hg 67.35.

Methyläthylisobutylverbindungen.

$CH_3(C_2H_5)(C_4H_9)SCl + HgCl_2$. Schmp. 50—51°.

Ber. Hg 45.56. Gef. Hg 45.69, 45.68.

$CH_3(C_2H_5)(C_4H_9)SCl + 2\,HgCl_2$. Siehe weiter unten. Nicht aus wässriger Lösung erhalten.

$CH_3(C_2H_5)(C_4H_9)SCl + 3\,HgCl_2$. Beständig unter ungefähr denselben Bedingungen, unter denen sonst der Typus $RCl + 2\,HgCl_2$ gebildet wird. Fällt leicht ölig aus; wird am besten dadurch rein erhalten, dass es in heissem Wasser gelöst und in kaltes hineinfiltrirt wird. Es fällt in feinen, voluminösen, völlig homogenen Nadeln aus. Beim Erhitzen schmelzen die am Rohre haftenden Partikelchen schon bei 77°, die totale Schmelzung ist erst bei viel höherer Temperatur eingetreten; ein gleiches Verhalten tritt oftmals bei Salzen höherer Typen, meist von Sulfinen mit complicirteren Radicalen, ein und beruht wahrscheinlich auf Zerfallen des Salzes in niedrigeres Salz und Quecksilberchlorid.

Ber. Hg 61.16. Gef. Hg 61.36, 61.27.

Das Salz ist aus Salzsäure unzersetzt umkrystallisirbar.

$CH_3(C_2H_5)(C_4H_9)SCl + 6\,HgCl_2$. Das Schmelzen fängt bei ca. 147° an.

Ber. Hg 66.89. Gef. Hg 66.94, 67.05.

Methyläthylamylsulfinverbindungen.

$CH_3(C_2H_5)(C_5H_{11})SCl + 2\,HgCl_2$. Erstarrendes Oel oder lange, haarfeine Nadeln vom Schmp. 83°.

Ber. Hg 55.25. Gef. Hg 55.29.

$CH_3(C_2H_5)(C_5H_{11})SCl + 6\,HgCl_2$. Wegen Schwierigkeiten bei der Darstellung nicht völlig rein erhalten. Salze zwischenliegender Typen sind auch hier, wie aus dem unten besprochenen Verhalten zu Aether hervorgeht, nicht existenzfähig.

Ber. Hg 66.37 (für $5\,HgCl_2$ 65.06).
Gef. » 65.45.

Methyldiamylsulfinverbindungen.

$CH_3(C_5H_{11})_2SCl + 2\,HgCl_2$. Dieses Salz wurde sowohl aus Lösungen theoretischer Mengen (Analyse 1), wie bei Darstellung des Quecksilber-reichsten Salzes (Analyse 2) als voluminöse Krystallmasse vom Schmp. 68—70° erhalten.

Ber. Hg 52.22. Gef. Hg 52.28, 52.82.

Es ist dies das einzige untersuchte Sulfinchlorid, das kein Salz vom Typus $RCl + 6\,HgCl_2$ giebt.

Methyläthylhexylsulfinverbindungen.

$CH_3(C_2H_5)(C_6H_{13})SCl + 3\,HgCl_2$. Lange Nadeln, die bei 79—80° zur schwach, bei weiterem Erwärmen immer stärker getrübten Flüssigkeit schmelzen.

Ber. Hg 59.46. Gef. Hg 59.59.

$CH_3(C_2H_5)(C_6H_{13})SCl + 6HgCl_2$. Auch dieses ist nicht völlig rein erhalten.

Ber. Hg 65.85. Gef. Hg 65.03.

Methyldiisobutylsulfinverbindungen.

$CH_3(C_4H_9)_2SCl + 2HgCl_2$. Schwerlösliche, lange Nadeln vom Schmp. 103°.

Ber. Hg 54.20. Gef. Hg 54.36.

$CH_3(C_4H_9)_2SCl + 6HgCl_2$, schmilzt zum Theil bei ca. 127°.

Ber. Hg 65.85. Gef. Hg 65.85.

Von den beiden folgenden Sulfinen sind nur die höchsten Salze dargestellt.

$CH_3(CH_3.CH_2.CH_2)_2SCl + 6HgCl_2$. Das Schmelzen fängt bei 121° an.

Ber. Hg 66.89. Gef. Hg 66.75.

$CH_3\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\right)_2SCl + 6HgCl_2$. Schmp. 197°.

Ber. Hg 66.89. Gef. Hg 66.56.

Dieses Salz krystallisirt auch aus einer Lösung $1RCl : 2HgCl_2$, was im Verein mit dem unten zu besprechenden Verhalten zu Aether zeigt, dass nur Salze mit 1 und mit $6HgCl_2$, aber keine dazwischenliegenden existiren.

Diäthylendisulfidmethylsulfinverbindungen.

$C_5H_{11}S_2Cl + HgCl_2$ wird von Masson (diese Berichte 19) beschrieben; zweifelsohne braucht man für dessen Darstellung einen Ueberschuss des Sulfinchlorids.

$HgCl_2 + SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + 2HgCl_2$. Immer beim Versetzen einer Sulfinchloridlösung mit verdünnter Sublimatlösung in nicht zu unerheblicher Menge erhalten; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es nur sehr schwer löslich ist, in glänzenden Schüppchen erhältlich. Schmp. ca. 198°. Diese und die folgenden Verbindungen, die ein Quecksilberchlorid an Schwefel gebunden haben, lösen sich im Gegensatz zu allen anderen, hier beschriebenen Salzen nur langsam in einem grossen Ueberschuss heisser Salzsäure auf.

Ber. Hg 61.04. Gef. Hg 61.25, 61.20, 61.01.

$HgCl_2 + SC_4H_8S<\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + 6HgCl_2$. Wegen der schwierigen Darstellung nicht völlig rein erhalten.

Ber. Hg 67.73 (für $RCl + 6HgCl_2$ 66.81). Gef. Hg 67.27.

Oxydiäthylendisulfidmethylsulfinverbindungen.

$OSC_4H_8S<\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + 2HgCl_2$.

Ber. Hg 54.94. Gef. Hg 55.02.

$OSC_4H_8S<^{CH_3}_{Cl} + 6HgCl_2$. Zersetzt sich bei 230°.

Ber. Hg 66.23, Cl 25.48.
Gef. » 66.41, 66.43, » 25.49.

Vom Diäthylendisulfidäthylsulfin beschreibt Mansfeld (diese Berichte 19) nur das Salz $C_6H_{13}SCl + 2HgCl_2$.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfin giebt nach Michaelis und Godchaux (diese Berichte 24) das Salz $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3SCl + HgCl_2$.

Quecksilberbromiddoppelsalze der Sulfine.

Um zu erfahren, ob auch Bromverbindungen von dem Typus mit 6 Mol. Quecksilberhaloïd existiren, habe ich das höchste Doppelsalz des Triäthylsulfinbromides dargestellt.

$(C_2H_5)_3SBr + 6HgBr_2$. Schmp. 169°.

Ber. Hg 50.87. Gef. Hg 51.28.

Quecksilberjodiddoppelsalze habe ich nicht untersucht. Dehn beschreibt das Salz $(C_2H_5)_3SJ + HgJ_2$, Patein die Salze $(CH_3)_3SJ + HgJ_2$, $(CH_3)_2(C_2H_5)SJ + HgJ_2$, $(C_2H_5)_3SJ + HgJ_2$, $CH_3(C_2H_5)_2SJ + HgJ_2 + HgCl_2$. (Von Cäsium und Ammonium, Tetramethylammonium und Tetraäthylammonium sind Salze der etwas höheren Type $2RJ + 3HgJ_2$ beschrieben.)

Quecksilbercyaniddoppelsalze der Sulfine.

In der Literatur sind, so weit ich gefunden, keine Doppelsalze höherer Typen als $RCN + Hg(CN)_2$ beschrieben. Dagegen liefern die Sulfincyanide Salze von dem Typus $RCN + 2Hg(CN)_2$. Noch höhere darzustellen, ist mir in keiner Weise gelungen.

$CH_3(C_2H_5)_2S.CN + 2Hg(CN)_2$ wurde aus Lösungen von 1 RCN : 1 oder $2Hg(CN)_2$ als leicht lösliche Krystallmasse vom Schmp. 133—136° erhalten. Es giebt leicht übersättigte Lösungen.

Ber. Hg 63.00. Gef. Hg 63.11, 62.97.

$(C_2H_5)_3S.CN + 2Hg(CN)_2$. Es wird aus Lösungen von 1 RCN : 1 oder $2Hg(CN)_2$ als lange, feine Nadeln, die bei 158° schmelzen, erhalten, ist in Wasser und warmem Alkohol, aus welchem es beim Erkalten unverändert ausfällt, leicht löslich.

Ber. Hg 61.63. Gef. Hg 61.77, 61.64.

Aus Lösungen 1 : 3, 4 oder 5 krystallisiren Körper aus, die bei ca. 158—160° zu trüben Flüssigkeiten schmelzen, wachsenden Quecksilbergehalt haben und unzweifelhaft Mischungen von letztgenanntem Salze mit $Hg(CN)_2$ sind. Als in der für Quecksilberchloriddoppelsalze gewöhnlichen Weise ein Salz mit $6Hg(CN)_2$ darzustellen versucht wurde, krystallisirte beim Erkalten $Hg(CN)_2$ aus. (Ber. 79.37, gef. 79.40 pCt. Hg.)

Als das Salz $(C_2H_5)_3S.CN + 2Hg(CN)_2$ mit $4HgCl_2$ versetzt wurde, krystallisirte ein Salz vom Schmp. 120° und 58.25 pCt. Hg, wahrscheinlich unreines $(C_2H_5)_3SCl + 2HgCl_2$, aus.

$(C_2H_5)_3SCl + 2Hg(CN)_2$. Aus ziemlich concentrirter Lösung krystallisirte $Hg(CN)_2$ (79.21 pCt. Hg) aus; aber eine beinahe syrupsdicke Lösung erstarrte beim Umrühren plötzlich zu einer dicken Masse des Doppelsalzes, das aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 100—101° auskrystallisirte.

Ber. Hg 60.79, N 8.54.
Gef. » 60.77, » 8.68.

Aus stark concentrirter Lösung von $1(C_2H_5)_3SCl : 1Hg(CN)_2$ bekam ich dasselbe Salz (60.05 pCt. Hg). Ein quecksilberreicheres Salz ist nicht zu erhalten.

Hier mag auch das höchste Doppelcyanid des Tetraäthylammoniums erwähnt werden.

$(C_2H_5)_4N.CN + 2Hg(CN)_2$. Undeutliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle von sehr hohem Schmelzpunkt.

Ber. Hg 60.60. Gef. Hg 60.75.

Auch hier wurde bei Versuchen zur Darstellung eines Salzes mit $6Hg(CN)_2$ nur reines $Hg(CN)_2$ (79.54 pCt. Hg) in nahezu theoretischer Menge erhalten.

### Quecksilberchloriddoppelsalze der Thetinchloride.

Salze von zwei Typen sind erhalten worden, nämlich $R_2S<^{CH_2.CO_2H}_{Cl} + 6HgCl_2$ (sauer) und $R_2S<^{CH_2.CO_2.HgCl}_{Cl} + 2HgCl_2$ (neutral). Diese werden gewöhnlich aus neutralen Lösungen erhalten, jene wenn die sauer reagirenden Lösungen der Thetinchloride mit $HgCl_2$ (auch weniger als berechnet) versetzt werden. Nur wenn sehr wenig $HgCl_2$ zugesetzt wird, erhält man Verbindungen von niedrigeren Typen, die schwer rein zu erhalten sind und nicht genauer untersucht wurden. Die Salze mit $6HgCl_2$ sind in Gegensatz zu den entsprechenden Sulfinsalzen (die auch in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind) in Wasser leicht löslich. Zwei der untersuchten Thetine geben auch in sauer reagirender Lösung neutrales Salz.

### Dimethylthetinverbindungen.

$(CH_3)_2S<^{CH_2.CO_2H}_{Cl} + 6HgCl_2$. Die Formel, die ich, durch den Verbindungstypus des Diäthylendisulfidthetins irre geführt, früher (l. c.) aufgestellt habe, ist zu verwerfen. Bei Darstellung des höchsten $HgCl_2$-Doppelsalzes, aus Lösungen theoretischer Mengen wie aus solchen von $RCl : 3HgCl_2$, erhält man es immer rein; aus den letzten Mutter-

laugen letztgenannter Lösung krystallisiren mit den Rhomboëdern dieses Salzes auch lange Nadeln des Salzes $(CH_3)_2S<^{CH_2 . CO_2 . HgCl}_{Cl} + 2HgCl_2$ (Schmp. 130°; 64.64 pCt. Hg).

Ber. Hg 67.34, Cl 25.87.
Gef. » 67.44, 67.38, 67.35, » 25.91.

Es wird von Alkohol zersetzt (unter Aether ballt es sich zusammen), aber es kann kein reines Product erhalten werden, wahrscheinlich weil das Quecksilberchlorid die Carboxylgruppe unter Salzbildung angreift.

$$(CH_3)_2S<^{CH_2 . CO_2 . HgCl}_{Cl} + 2HgCl_2.$$

Die Verbindung $(CH_3)_2S<^{CH_3 . CO_2H}_{Cl} + 6HgCl_2$ reagirt sauer, löst Metallcarbonate u. s. f., aber weder so, noch durch Versetzen der Salze des Thetinchlorides mit Sublimat können entsprechende Salze dargestellt werden, sondern man erhält immer eine Verbindung von oben angegebener Zusammensetzung, welche auch beim Vermischen von Thetinlösung mit Sublimat entsteht. Es kann nicht mehr Quecksilberchlorid addiren. Schmp. 128°.

Ber. Hg 64.31. Gef. Hg 64.42.

$$CH_3(C_2H_5)S<^{CH_2 . CO_2H}_{Cl} + 6HgCl_2.$$

Ber. Hg 66.82. Gef. Hg 66.96.

$$(C_2H_5)_2S<^{CH_2 . CO_2H}_{Cl} + 6HgCl_2.$$

Ber. Hg 66.26. Gef. Hg 65.90, 66.18.

Aus neutraler Lösung krystallisirt ein Salz aus, das wohl dem Diäthylthetinsalze analog ist, aber nicht analysenrein erhalten wurde.

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH . CO_2H \\ \diagdown \quad / \\ CH_3 . S Cl \end{matrix} + 6HgCl_2.$$

Ber. Hg 66.37. Gef. Hg 66.35.

$HgCl_2 + S<^{CH_2 . CH_2}_{CH_2 . CH_2}>S<^{CH_2 . CO_2 . HgCl}_{Cl} + 2HgCl_2$. Weisser Niederschlag oder dicke, wohlausgebildete Krystalle; diese Verbindung wird aus den verschiedenartigsten, neutralen und sauren Lösungen erhalten. Schmp. 180°.

Ber. Hg 63.39, Cl 22.50.
Gef. » 63.23, 63.47, » 22.41.

$OS<^{CH_2 . CH_2}_{CH_2 . CH_2}>S<^{CH_2 . CO_2 . HgCl}_{Cl} + 2HgCl_2$. Aus der sauren Lösung des Chlorides erhalten; es hält vielleicht ½ Mol. Krystallwasser.

Schmelzpunkt wasserfrei 162°. Zur Analyse wurde exsiccatortrockne Substanz verwendet.

Ber. Hg 59.58. Gef. Hg 59.67.

Die Neigung der Thetinchloride, Quecksilberchlorid-Doppelsalze der höchsten Type zu geben, hat manche Versuche zur Darstellung von Doppelsalzen von Thetin-Chloriden, -Cyaniden, -Rhodaniden oder deren Kaliumsalzen mit $Hg(CN)_2$ oder $Hg(SCN)_2$ veranlasst, aber immer ohne Erfolg. Als eine Lösung von Dimethylthetin mit 1 Mol. Chlorkalium oder Cyankalium und 6 Mol. Cyanquecksilber versetzt wurde, fiel reines Quecksilbercyanid aus. Als Thetin und 1 Mol. Rhodankalium mit Quecksilberrhodanid gekocht wurden, krystallisirte das Salz $KSCN + Hg(SCN)_2$ aus (gef. Hg 48.74, K 9.03; ber. Hg 48.43, K 9.44). Als Thetinchlorid und 6 Mol. Quecksilbercyanid im Exsiccator in Blausäure-Atmosphäre verdunsteten, wurde Quecksilbercyanid erhalten. Als Thetinchlorid mit Quecksilberrhodanid in Salzsäure oder Thetinrhodanid mit Quecksilberrhodanid in Rhodanwasserstoffsäure versetzt wurden, erstarrten die sehr concentrirten Lösungen zu Massen, die nicht gereinigt werden konnten.

Ueber die von Topsoe untersuchten Doppelsalze der Ammoniakbasen mag Folgendes bemerkt werden. Dem höchsten Typus giebt Topsoe die Formel $RCl + 5HgCl_2$. Doch ist er sehr unentschlossen, ob nicht die Formel $RCl + 6HgCl_2$ vorzuziehen sei, da die Analysen ebenso wohl auf diese wie auf jene Formel hindeuten. Er hat die Verbindungen durch Abkühlen heisser Lösungen, die meistens weniger, als die berechnete Menge Quecksilberchlorid enthielten, dargestellt; da dabei oft freies Quecksilberchlorid sich abschied, hat er den grösseren Quecksilbergehalt der Anwesenheit von freiem Quecksilberchlorid zugeschrieben. Es kann aber jetzt gar kein Zweifel obwalten, dass die Formel $RCl + 6HgCl_2$ ist. Bei den Sulfinen, wo das Augenmerk auf möglichste Reindarstellung der höchsten Type gerichtet war, lassen schon die in den überaus meisten Fällen scharf stimmenden Analysen keinen Zweifel über die Zusammensetzung zu, die zum Ueberflusse durch die später zu besprechenden Versuche über das Verhalten zu Aether noch mehr bestätigt wird. Dass die höchsten Ammoniumsalze auch demselben Typus zugehören, ist schon von vornherein sehr wahrscheinlich und wird durch die Isomorphie aller hierher gehörigen Salze mit allen Sulfin- und Thetin-Salzen, $RCl + 6HgCl_2$, bestätigt.

Beim Durchlesen von Topsoe's Analysen und Darstellungsmethoden ergiebt sich, dass die Werthe für das höchste Salz des Tetraäthylammoniums für die Formel $RCl + 5HgCl_2$ die grösste Beweiskraft haben; ich habe daher dieses nach der früher beschriebenen Darstellungsmethode des höchsten Quecksilber-Doppelsalzes auf's Neue dargestellt.

$(C_2H_5)_4NCl + 6HgCl_2$. (Analyse des Chloroplatinats: ber. 29.09 pCt. Pt, gef. 29.31 pCt.)

Das höchste Quecksilberchlorid-Salz war ein weisses Pulver, das bei 220—225° schmolz.

Ber. Hg 67.00 [für $RCl + 5HgCl_2$ 65.79 pCt.].
Gef. » 67.27, 67.18, 66.83.

Auch das höchste Diäthylaminsalz wurde analysirt.

$(C_2H_5)_2H_2NCl + 6HgCl_2$.

Ber. Hg 69.16. Gef. Hg 68.89.

Topsoe hat 12 Ammoniakbasen ($MeH_3$, $Me_2H_2$, $Me_3H$, $Me_4$, $AeH_3$, $Ae_2H_2$, $Ae_3H$, $Ae_4$, $MeAe_3$, $Me_2Ae_2$, $Me_3Ae$ und $PrH_3$) untersucht; bei acht ist ein Salz dieser Type dargestellt, bei zweien ($MeAe_3$ und $Me_3Ae$) ist die Darstellung nicht versucht, nur bei zweien ($MeH_3$ und $Me_2H_2$) scheint der Typus nicht zu existiren (wofür indess Topsoe's Darstellungsmethode keine scharfe Garantie giebt).

Von der Type $RCl + 3HgCl_2$ beschreibt er das Tetraäthylammoniumsalz und das Diäthylaminsalz, welch' letzteres in zwei dimorphen (oder isomeren?) Formen auftritt. (Durch einen Rechenfehler ist für die zwei Diäthylaminsalze die Formel $2RCl + 5HgCl_2$ aufgestellt.)

Von der Type $2RCl + 5HgCl_2$ beschreibt er das Dimethylaminsalz (und erwähnt ein Tetraäthylammoniumsalz, dessen Existenz als zweifelhaft dargestellt wird und das auch ich vergebens gesucht habe). Das Dimethylaminsalz gab scharf stimmende Quecksilberwerthe, auf 1 pCt. fehlerhafte Chlorwerthe und kann wohl ohne erneute Untersuchung nicht allein die Existenz dieses Typus beweisen.

Salze der Type $RCl + 2HgCl_2$ sind nur bei $Ae_4NCl$ und $Ae_2H_2NCl$ nicht dargestellt worden; beim letzteren habe ich nachweisen können, dass das Salz nicht existenzfähig ist (siehe unten).

Von der Type $4RCl + 5HgCl_2$ wird ein $MeAe_3NCl$-Salz beschrieben, dessen Analyse gut stimmende Werthe giebt. Doch giebt die Darstellungsmethode keine Garantie der Reinheit dieses alleinstehenden Salzes, und die Existenz der Type ist wohl noch nicht über allem Zweifel erhaben.

Die Darstellung von Salzen $RCl + HgCl_2$ ist Topsoe nur bei 7 Ammoniakbasen gelungen, doch ist es wohl glaublich, dass auch hier die Type sich als allgemeines Endproduct der Einwirkung von Aether auf Salze höherer Typen darstellen dürfte.

Von der Type $2RCl + HgCl_2$ hat Topsoe 11 Salze dargestellt. Sämmtliche von Topsoe dargestellten Salze sind krystallwasserfrei.

Hier mag die Erwähnung eines Aminsalzes einer früher nicht bekannten Type Platz finden:

$C_2H_5\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\right)(C_6H_5)HN.Cl + 4HgCl_2$. Aethylisopropylanilin (Sdp. ca. 220°, spec. Gew. 0.9343 bei 15°; das in schönen rothen, sich bei 186° zersetzenden Krystallen anschiessende Chloroplatinat gab 26.48 anstatt 26.47 pCt. Pt) wurde in Salzsäure gelöst, in niedriges Quecksilberchloridsalz (ein Gemisch) verwandelt und dann auf das höchste Doppelsalz verarbeitet. Es fiel in feinen, voluminösen, bei 137—140° schmelzenden Nadeln aus.

Ber. Hg 62.36, Cl 24.90.
Gef. » 62.67, 62.54, » 24.75.

Wie das Verhalten zu Aether beweist, ist das nächste Salz $RCl + HgCl_2$. Ich finde in der Literatur nur ein einziges Quecksilberchloriddoppelsalz eines Anilins, nämlich $2C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl + HgCl_2$ erwähnt. Vielleicht wird eine ausgedehntere Untersuchung der Type $RCl + 4HgCl_2$ eine grössere Bedeutung als Grenztype bei dieser Körperklasse zuweisen.

Von den 13 Aminen und 14 Sulfinen, die Topsoe und ich untersucht haben, gaben mehrere Salze $RCl + HgCl_2$ aus Wasserlösung, und diese Type ist wahrscheinlich immer existenzfähig. Der Typus $RCl + 2HgCl_2$ ist äusserst häufig vertreten, doch in 5—6 Fällen nicht beobachtet und wenigstens in 3 davon sicherlich nicht existenzfähig. Je ein Salz $4RCl + 5HgCl_2$ und $2RCl + 5HgCl_2$ sind beschrieben, 4 Salze (von denen eines in 2 Modificationen) $RCl + 3HgCl_2$, ein Salz der Formel $RCl + 4HgCl_2$, zwei Salze der Formel $RCl + 6HgCl_2$; höhere sind nicht bekannt (Sulfine mit zweiwerthigem Schwefel sind nicht mitgerechnet). Der letzte Typus spielt auch bei den Thetinen eine hervorragende Rolle.

Höhere Doppelsalze organischer Basen sind übrigens von Klingenstein und Baumann (diese Berichte 1896, 1173—1180) beschrieben, nämlich $C_5H_{10}N_2.HCl + 5HgCl_2$ (Aethylglyoxalidin), $C_6H_{12}N_2.HCl + 5HgCl_2$ (Propylglyoxalidin) und $C_5H_{10}N_2.HCl + 6HgCl_2$ (Dimethylglyoxalidin). Es bleibt nicht ausgeschlossen, dass bei geeigneter Darstellungsmethode sich alle als dem Typus $RCl + 6HgCl_2$ zugehörend erweisen werden.

Die von Wells, Wheeler, Penfield und Anderen beschriebenen höheren Typen von Quecksilberchloriddoppelsalzen der Alkalien sind: $RCl + HgCl_2$ [sehr viele, oftmals krystallwasserhaltige, hierher gehörige Salze, auch eine grosse Menge mit anderen zweiatomigen Metallen, sind beschrieben. Es ist dies der höchste Typus des Natriums], $2RCl + 3HgCl_2$ [Cs- und $NH_4$-Salze, letzteres krystallwasserhaltig. Dieser Typus ist nicht bei den organischen Basen bekannt], $RCl + 2HgCl_2$ [K- (krystallwasserhaltig), Rb-, Cs-Salze, der höchste Typus des Kaliums und Rubidiums. Blei liefert analoge Salze; auch ein $NH_4$-Salz ist beschrieben], $2RCl + 9HgCl_2$ (vielleicht 1 : 5) ist des Am-

moniums, $RCl + 5\,HgCl_2$ (nicht isomorph mit den Salzen der Reihe $RCl + 6\,HgCl_2$) des Cäsiums höchste Salztype.

Krystallographisches. Topsoe hat alle von ihm dargestellten Salze einer krystallographischen Untersuchung unterzogen; von den niedrigeren Typen bemerke ich nur, dass sie nicht mit dem höchsten Typus isomorph sind, was bei den bekannten Verhältnissen der Superjodide nicht ausgeschlossen erschien. So z. B. sind die Salze $RCl + 3\,HgCl_2$ alle drei monoklin.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhältniss, dass alle Salze $RCl + 6\,HgCl_2$ isomorph sind, mag R ein Amin-, ein Ammonium-, ein Sulfin- oder ein Thetin-Radical sein. Sie krystallisiren sämmtlich in rhomboëdrischen Formen mit dem Winkel des Grundrhomboëders, zwischen 86° 2′ ($Me_3NH$) und 81° 11′ ($Ae_3S$) schwankend. Indem ich betreffs der Salze der Ammoniake auf Topsoe's Abhandlung hinweise, will ich von denen der Schwefelbasen nur Folgendes mittheilen.

Die Sulfinsalze $RCl + 6\,HgCl_2$ wurden in kleinen, dicken Krystallen mit vortrefflich spiegelnden Flächen erhalten, wenn eine kochend heisse, ziemlich concentrirte Lösung sehr langsam erkaltete. Sie haben folgende Flächen: R, 2R, $^1/_2$R, Basis und verwendetes Prisma (untergeordnet als zickzackförmiges Band; in einem Falle $\left[OSC_4H_8S{<}^{CH_3}_{Cl} + 6\,HgCl_2\right]$ ist die Zone nicht messbar).

Ich führe hier nur den Winkel des Grundrhomboëders an.

| | | |
|---|---|---|
| $(CH_3)_3SCl$ | $+ 6\,HgCl_2$ | 83° 5′ |
| $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl$ | » | 82° 50′ |
| $CH_3(C_2H_5)_2SCl$ | » | 82° 47′ |
| $(C_2H_5)_3SCl$ | » | 81° 11′ |
| $CH_3(C_2H_5)\left(^{CH_3}_{CH_3}{>}CH\right)SCl$ | » | 83° 3′ |
| $CH_3(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2)SCl$ | » | 82° |
| $OSC_4H_8S{<}^{CH_3}_{Cl}$ | » | 85° 23′ |

Vier Salze ($Me_3$, $Me_2Ae$, $MeAe_2$, MeAePr) waren von fast identischer Form; die Schmelzpunkte der gemessenen Krystalle bewiesen jedoch das Vorliegen der verschiedenen Salze und zugleich die Reinheit derselben.

Die Thetinsalze $RCl + 6\,HgCl_2$ wurden durch langsames Verdunsten der Lösung als schöne, nach der Hauptachse gestreckte Krystalle mit nur Grundrhomboëder und verwendetem Prisma erhalten.

| | | |
|---|---|---|
| $(CH_3)_2S{<}^{CH_2.CO_2H}_{Cl}$ | $+ 6\,HgCl_2$ | 85° |
| $CH_3(C_2H_5)S{<}^{CH_2.CO_2H}_{Cl}$ | » | 83° 49′ |
| $CH_2.CH_2{>}S{<}^{CH_3}_{Cl}$ <br> $CH_2.CH_2$ <br> $CO_2H$ | » | 83° 6′ |

## Verhalten der Quecksilberchloriddoppelsalze gegen Aether.

Wenn ein Doppelsalz von höherem Typus als 1 : 1 mit einem organischen Lösungsmittel für Quecksilberchlorid geschüttelt wird, worin die Doppelsalze unlöslich sind, giebt es Quecksilberchlorid an das Lösungsmittel ab. Völlig reiner Aether löst bekanntlich kaum Quecksilberchlorid, aber sehr geringe Zusätze von Wasser oder Alkohol erhöhen sehr das Lösungsvermögen. Man muss daher bei den Versuchen mit demselben Salze durchaus denselben Aether verwenden und das Salz muss völlig trocken sein. Die Temperatur muss auch constant sein, doch haben Schwankungen bis zu $^1/_2$ Grad keinen nennenswerthen Einfluss. Wenn man unter solchen Verhältnissen ein Doppelsalz mit Aether in wohl verschlossenen Kölbchen schüttelt, mit einer Pipette eine Probe abhebt (in Folgendem immer 5 ccm) und in einem kleinen Becherglase auf gelinde erhitztem Wasserbade verdunstet, wobei, wenn dem Verspritzen vorgebeugt wird, keine bestimmbaren Mengen Quecksilberchlorid weggehen, so ergiebt sich, dass nach gewisser, gewöhnlich nicht sehr bedeutender Zeit der Aether immer eine constante, nicht zu vermehrende, für jedes individuelle Salz charakteristische Concentration des gelösten Quecksilberchlorids angenommen hat. Analyse auf Quecksilberchlorid aus dem Salze $(CH_3)_3SCl + 6\,HgCl_2$, durch Aether gelöst:

Ber. Hg 73.80. Gef. Hg 73.70.

Die Verhältnisse sind also analog mit denen bei der Dissociation eines krystallwasserhaltigen Salzes, der constanten Dissociationstension entspricht die constante Concentration des gelösten Quecksilberchlorids, und wie dieser Process geht auch jener stufenweise vor sich. Wenn immer mehr Aether zur zuerst erhaltenen Lösung gesetzt wird, hält sich die Concentration des Quecksilberchlorids (annähernd) constant, bis eine gewisse (ganze) Zahl Moleküle Quecksilberchlorid abgegeben ist, dann sinkt sie der Verdünnung proportional, bis eine gewisse niedrigere Concentration erreicht ist, die sich dann eine Zeit lang constant erhält u. s. f. Die Dissociationstension eines krystallwasserhaltigen Salzes ist nur von der Temperatur abhängig, dagegen ist die Quecksilberchlorid-Concentration nicht nur mit der Temperatur, sondern natürlich auch mit dem Lösungsmittel veränderlich; ich nenne im Folgenden, in Ermangelung eines besseren Namens, die Menge in 5 ccm Aether gelöstes Quecksilberchlorid die Dissociationstension des Salzes gegen den Aether.

Ueber Natrium destillirter Aether löste bei 15° aus

| $(CH_3)_3SCl + 6\,HgCl_2$ | $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + 6\,HgCl_2$ | $HgCl_2$ |
|---|---|---|
| 0.0087 (60.8 pCt.) | 0.0448 (54.1 pCt.) | 0.2106 (62.8 pCt.) |

Der gewöhnlich angewendete chlorcalciumtrockne Aether löste

| | | |
|---|---|---|
| 0.1788 (100 pCt.) | 0.0828 (100 pCt.) | 0.3361 (100 pCt.) |

Aether mit viel Wasser und Alkohol löste

| | | |
|---|---|---|
| 0.3863 (216 pCt.) | 0.1850 (223 pCt.) | 1.1155 (332 pCt.) |

Gewöhnlicher Aether löste aus

| | $CH_3(C_2H_5)_2SCl + 6HgCl_2$ | $(C_2H_5)_3SCl + 6HgCl_2$ |
|---|---|---|
| bei ca. 14° | 0.0437 (100 pCt.) | 0.0558 (100 pCt.) |
| bei ca. 21° | 0.0563 (129 » ) | 0.0711 (128 » ) |

Die Theorie verlangt, dass die Reaction reversibel sei; wenn ein Salz mit einer Sublimat-Aetherlösung von grösserer Concentration, als eine über dem nächst höheren Salze gesättigte, digerirt wird, so soll Quecksilberchlorid aus der Lösung in das feste Salz übergehen, bis die dem nächst höheren Salze entsprechende Concentration erreicht ist. Eine scharfe Verification dieses Satzes ist nicht vorgenommen worden; es mag nur bemerkt sein, dass für sicheres Gelingen obigen Processes man nicht aus Wasser krystallisirtes Salz anwenden darf, sondern am besten amorphes, das durch Zersetzung eines höheren Salzes durch Aether gewonnen ist. So z. B. als krystallisirtes Salz $Me_3SCl + HgCl_2$ mit ätherischer Sublimatlösung von der Concentration 0.138 geschüttelt wurde, war die Concentration nach $1^1/_2$ Stunden auf 0.131 gesunken (also allzu langsam, als dass die Reaction die entgegengesetzten, schnell verlaufenden begrenzen könnte); dagegen als amorphes, aber längere Zeit aufbewahrtes Salz $Me_2AeSCl + HgCl_2$ mit Aether von der Concentration 0.268 geschüttelt wurde, war die Concentration nach 1 Stunde auf 0.163 gesunken.

Dieses Verhalten der Doppelsalze zu Aether giebt ein Mittel, den Verlauf ihrer Zersetzung näher zu verfolgen. Zwei Methoden sind angewendet worden. Theils wurde eine gewisse Menge Salz mit einer gemessenen Menge Aether geschüttelt und die in 5 ccm gelöste Menge Quecksilberchlorid bestimmt; dann wurde der Aether abgezogen und frischer zugesetzt u. s. f. Bei den nach dieser Methode ausgeführten Versuchen werden zwei Zahlen angeführt: die constante Concentration nach jedem neuen Aetherzusatz und die Totalmenge des nach jedem Versuche vom festen Salz in die Lösung übergegangenen Quecksilberchlorids. Theils verfuhr ich derart, dass der über dem Salze gesättigte Aether nicht völlig abgehoben wurde, sondern immer ein Theil zurückblieb; so kommt das Salz nur bei dem ersten Aetherzusatz mit reinem Aether zusammen. Oftmals, wenn nur sehr wenig des Salzes vorlag oder wenn vermuthet wurde, dass es sehr hohe Tension besässe, wurde anfangs etwas gesättigte Quecksilberchlorid-Lösung zugesetzt. Bei den nach dieser Methode vorgenommenen Versuchen werden drei Zahlen angeführt: 1. die nach

jedem Aetherzusatze gefundene constante Concentration, 2. die Menge Quecksilberchlorid, die als von jeden neu zugesetzten 5 ccm Aether aufgenommen angesehen werden darf; wenn z. B. 20 ccm die Concentration 0.0731 haben, dann 20 ccm frischer Aether zugesetzt werden und dann die Concentration 0.0707 ist; so ist die im Kölbchen anwesende Menge gelösten Quecksilberchlorids $8 \times 0.0707 = 0.5656$ g; wenn man davon die vor dem neuen Aetherzusatz vorhanden gewesene Menge $4 \times 0.0731 = 0{,}2924$ abzieht, so giebt der Rest 0.2734 durch 4 dividirt die Menge 0.0683, die man als von jeden neuen 5 ccm Aether aufgenommen ansehen darf. Diese Zahl wird nur angeführt, um zu zeigen, wie die Concentration (annähernd) proportional der Verdünnung sinkt, da sie (annähernd) Null wird. 3. Auch hier wird die Totalmenge des in Lösung gegangenen Quecksilberchlorids angeführt. Dagegen führe ich nicht die bei jedem Versuche zugesetzten und weggenommenen Mengen Aether an, Zahlen, die zwar für die Controllirung der Rechnung, aber nicht für das Verstehen der Resultate nothwendig sind und deren Anführung die Tabellen sehr compliciren würde.

Wenn nichts Anderes bemerkt ist, löste der Aether bei 15° 0.336 g Quecksilberchlorid.

$(C_2H_5)_3SCl + 6HgCl_2$ (1 Mol. $HgCl_2$ = 15.2 pCt.). 4 g Substanz wurden verwendet. Die Temperatur war 14°. Der Aether löste 0.286 g Quecksilberchlorid.

| Concentration der Lösung | Totalmenge gelöstes $HgCl_2$ |
|---|---|
| 0.0559 | 0.2236 |
| 0.0557 | 0.4464 |
| 0.0556 | 1.0580 |
| 0.0572 | 1.6760 |
| 0.0520 | 2.2480 |
| 0.0054 | 2.4703? |
| 0.0051 | 2.4907 |

Ber. für $4\,HgCl_2$ 2.4320 g $HgCl_2$. Das Salz giebt mit constanter Tension von 0.056 g Mol. $HgCl_2$ ab und geht in das Salz mit $2\,HgCl_2$ von der Tension 0.005 über. Aehnliche Resultate wurden auch mit der zweiten Methode gewonnen. Analyse des so gewonnenen Salzes mit $2\,HgCl_2$

Ber. Hg 57.47. Gef. Hg 57.49.

$CH_3(C_2H_5)_2SCl + 6HgCl_2$ hat gegen denselben Aether bei 14° die Tension 0.044 und geht mit constanter Tension in das Salz mit $2\,HgCl_2$ von der Tension 0.0115 über.

$(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + 6HgCl_2$ (1 Mol. $HgCl_2$ = 15.4 pCt.) 3 g Temp. 15°.

| Concentr. | $HgCl_2$ gelöst von jeden neuen 5 ccm Aether | Totalmenge $HgCl_2$ |
|---|---|---|
| 0.0838 | 0.0838 | 0.3352 |
| 0.0825 | 0.0815 | 0.6612 |
| 0.0820 | 0.0817 | 1.0697 |
| 0.0820 | 0.0820 | 1.4797 |
| 0.0735 | 0.0684 | 1.8217 |
| 0.0315 | 0.0062 | 1.8527 |
| 0.0227 | 0.0174? | 1.9397 |
| 0.0162 | 0.0123 | 2.0012 |
| 0.0162 | 0.0162 | 2.0822 |

Ber. für 4 Mol. $HgCl_2$ 1.848 g $HgCl_2$. Das Salz mit 6 $HgCl_2$ geht mit der Tension 0.083 in das Salz mit 2 $HgCl_2$ von der Tension 0.016 über.

$(CH_3)_3SCl + 6HgCl_2$. Zu Folge der Langsamkeit, mit welcher die volle Sättigung eintritt, da wenigstens 2 Stunden erforderlich sind, während sonst immer $^1/_2 - ^3/_4$ Stunden (annähernd) genug sind, sind die erhaltenen Serien nicht so gut und werden nicht angeführt. Die Werthe sind nicht constant, sondern sinken mit jedem neuen Aetherzusatz, doch nicht entfernt der Verdünnung proportional, bevor das Salz mit $2HgCl_2$ erreicht ist. Dieses beruht nicht darauf, dass das Salz Feuchtigkeit enthielt, sondern zeigt sich immer, wenn man bei einer Versuchsreihe kürzere Zeit schüttelt, als bis der Gleichgewichtszustand eintritt. Bei 15° ist die Tension 0.179; es geht direct in das Salz mit 2 $HgCl_2$ von der Tension 0.025 über.

Alle oben erwähnten Salze mit 2 $HgCl_2$ gehen zuletzt in Salze mit 1 $HgCl_2$ über; Analysen solcher Salze sind früher angeführt. Beim Trimethylsulfinsalz ist besonders nachgewiesen, dass die Tension constant bis zum Erreichen des Salzes mit 1 $HgCl_2$ ist. Dieses giebt an Aether nur 0.0006 g Substanz ab. Es muss dahingestellt bleiben, ob diese Substanz Quecksilberchlorid (aus diesen oder minimalen Mengen höheren Salzes) oder vielleicht das Doppelsalz selbst ist.

$CH_3(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\right)SCl + 6HgCl_2$ verliert (Temp. ca. 14°, der Aether löste 0.286 g $HgCl_2$) mit Tension 0.037 4 Mol. $HgCl_2$ und geht in das Salz mit 2 $HgCl_2$ von der Tension 0.009 über. Das Salz war $1^1/_2$ Jahre aufbewahrt worden (alle anderen sind frisch dargestellt); der erste Versuch ergab eine etwas (1 cgm) höhere Tension als die folgenden, was auf der Gegenwart etwas freien Quecksilberchlorids beruhen muss; das Salz hatte sich also freiweilig ein wenig zersetzt, woraus man ersieht, dass die Salze nicht nur gegen Flüssigkeiten, sondern auch gegen Luft eine Dissociationstension besitzen.

$CH_3(C_2H_5)(C_5H_{11})SCl + 6HgCl_2$. Bei 18° zeigte es anfangs die Tension 0.2072, die allmählich sank; also war die volle Sättigung nicht eingetreten; kein neues Salz konnte vor dem mit 2 $HgCl_2$

(Tension 0.017) wahrgenommen werden. Salze mit niedrigerem (3-4 Mol.) Quecksilberchlorid-Gehalte, die aus Wasserlösung erhalten waren, zeigten die Tension des Salzes mit 6 $HgCl_2$, die bis zu derjenigen des Salzes mit 2 $HgCl_2$ sank, und waren also nur Gemische. Salz mit 2 $HgCl_2$ nahm aus beinahe gesättigter Quecksilberchloridlösung schnell Quecksilberchlorid auf und ging in Salz mit 6 $HgCl_2$ (Tension 0.204) über; dagegen, wenn es mit einer Quecksilberchlorid-Lösung von der Concentration 0.1976 geschüttelt wurde, sank die Concentration dieser Lösung nicht. Zwischen den Salzen mit 6 und 2 $HgCl_2$ existirt also kein anderes Salz.

$CH_3(C_2H_5)(C_6H_{13})SCl + 6\,HgCl_2$ ist nicht frei von niedrigerem Salze erhalten; die angewendete Substanz enthielt 65.03 Quecksilber entsprechend $5^1/_3$ Mol. Quecksilberchlorid (1 Mol. Quecksilberchlorid = 16.45 pCt.) 2 g. Temp. 15°.

| Concentration | Von neuem Aether gelöst | Totalmenge $HgCl_2$ |
|---|---|---|
| 0.1028 | 0.1028 | 0.5140 |
| 0.0755 | 0.0482 | 0.7068 |
| 0.0628 | 0.0183 | 0.7435 |
| 0.0483 | 0.0396 | — |

Um in das Salz mit 3 $HgCl_2$ überzugehen, sollte es 0.7638 g $HgCl_2$ abgeben. Das Salz mit 6 $HgCl_2$ von der Tension 0.103 geht in das Salz mit 3 $HgCl_2$ (Tension 0.044) über. Die Zersetzung des letzteren kann nicht verfolgt werden, weil es sich bei der Behandlung mit Aether bald zu einer teigigen Masse zusammenballt.

$CH_3(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH\,.\,CH_2\right)SCl$. Von diesem Sulfin sind aus Wasserlösung die Salze mit 6 und 3 $HgCl_2$ dargestellt, die beide von Aether zuletzt in das Salz mit 1 $HgCl_2$ übergeführt werden. Eine Untersuchung über die Tension der Salze gegen Aether habe ich leider noch nicht vornehmen können, nur ist gefunden worden, dass (nicht sicher völlig reines) Salz mit 6 $HgCl_2$ bei 17° die Tension 0.102 hat. Lange bevor ich die Tensionen der Quecksilberchlorid-Salze gegen Aether untersuchte, habe ich das Verhalten der Methyläthylisobutylsulfinsalze gegen Benzol (welches Quecksilberchlorid nur sehr wenig löst) untersucht. Wenn Salz mit 6 $HgCl_2$ lange mit oft erneutem Benzol behandelt wird, giebt es Quecksilberchlorid ab, bis die pulverförmige Masse plötzlich teigig wird und kaum mehr Quecksilberchlorid verliert. Auch beim Behandeln von Salzen mit Aether geschieht es oft, dass die Salzmasse pulverig bleibt, bis sie völlig in niederes Salz übergegangen ist, das bei weiterem Aetherzusatz fast sofort teigig wird (z. B. bei den Methyläthylamyl-, Methyläthylhexyl-, Methyldinormalpropyl-Sulfinen); zwei solche, bei verschiedenen Bereitungen erhaltene Salze wurden analysirt:

$C_7H_{17}SCl + 2\,HgCl_2$. Ber. Hg 56.34. Gef. Hg 56.76, 56.51.

Das Salz mit $3\,HgCl_2$ wird von Benzol noch viel langsamer, als das Salz mit $6\,HgCl_2$ angegriffen; nach sehr anhaltender Behandlung hielt der noch pulverförmige Rückstand 53.6 pCt. Quecksilber. Diese Versuche beweisen zwar nicht so viel, machen es jedoch wahrscheinlich, dass hier ganz ähnliche Verhältnisse herrschen wie bei den vielen besprochenen Tetraäthylammoniumsalzen, bei denen Salz mit $6\,HgCl_2$ unmittelbar in Salz mit $2\,HgCl_2$ übergeht, das auch aus Salz mit $3\,HgCl_2$ gebildet wird, — vielleicht primär, wahrscheinlicher secundär aus zuerst entstandenem Salz mit $1\,HgCl_2$.

$CH_3,\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\right]_2SCl + 6\,HgCl_2$ (1 Mol. Quecksilberchlorid = 15.1 pCt.). 1.5 g. Temp. $17\,^3/_4{}^0$.

| Concentration | Von neuem Aether gelöst | Totalmenge $HgCl_2$ |
|---|---|---|
| 0.0399 | 0.0399 | 0.1600 |
| 0.0399 | 0.0399 | 0.2400 |
| 0.0382 | 0.0377 | 0.5040 |
| 0.0380 | 0.0379 | 0.7320 |
| 0.0362 | 0.0356 | 0.9456 |
| 0.0316 | 0.0252 | 1.0802 |
| 0.0142 | 0.0011 | 1.0848 |

Ber. für 4 Mol. $HgCl_2$ 0.9072, für 5 Mol. $HgCl_2$ 1.1340. (Das angewendete Salz mit $6\,HgCl_2$ enthielt etwas zu wenig Quecksilberchlorid.)

Bei einem zweiten Versuche wurde 0.5 g des Salzes angewendet.

| | | |
|---|---|---|
| 0.0376 | 0.0376 | 0.3008 |
| 0.0380 | 0.0386 | 0.3394 |

Ber. für $4\,HgCl_2$ 0.3024 g, für $5\,HgCl_2$ 0.3780 g.

Das Salz mit $6\,HgCl_2$ geht also direct in das Salz mit $1\,HgCl_2$ über, ein Salz mit $2\,HgCl_2$ existirt nicht.

$CH_3.[CH_3.CH_2.CH_2]_2SCl + 6\,HgCl_2$ hat bei $17\,^3/_4{}^0$ die Tension 0.1596.

$CH_3.\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2\right]_2SCl + 6\,H_6Cl_2$ (1 $HgCl_2$ = 14.7 pCt.). 3 g. $17\,^3/_4{}^0$.

| Concentration | Von neuem Aether gelöst | Totalmenge $HgCl_2$ |
|---|---|---|
| 0.1806 | — | 0.2388 |
| 0.1818 | — | 0.6072 |
| 0.1569 | 0.1446 | 1.4748 |
| 0.1510 | — | — |
| 0.1403 | — | 1.3496 |
| 0.1213 | — | — |
| 0.1247 | 0.1091 | 1.7826 |
| 0.0944 | 0.0035 | 1.7896 |

Ber. für $4HgCl_2$ 1.7640 g Quecksilberchlorid. Das entstandene Salz mit $2HgCl_2$ hatte die Tension 0.014. Zwischen den eingeklammerten Versuchen ist kein neuer Aether zugesetzt, sondern nur dasselbe Gemisch noch ½ Stunde geschüttelt worden. Bei einem zweiten Versuche wurden 3 g Doppelsalz auf einmal mit 50 ccm Aether versetzt, also etwas mehr, als nöthig ist, um 4 Moleküle Quecksilbersalz zu lösen. Als die Lösung die constante Concentration von 0.1743 angenommen und die Totalmenge gelöstes Quecksilberchlorid 1.7320 betrug, liess ich das Gemenge, das nun 25 ccm Aether enthielt, über Nacht stehen (wobei die Concentration durch Verdunsten von Aether nur vergrössert werden konnte). Am nächsten Tage wurden 5 ccm Aether zugesetzt (leider wurde nicht die Concentration der ursprünglichen Lösung bestimmt) und 10 Minuten geschüttelt, die Concentration betrug dann 0.1257 und die Totalmenge gelöstes Quecksilberchlorid war auf 1.6142 g gesunken. Nach weiteren 30 Minuten war die Concentration auf 0.1316 gestiegen.

Die ziemlich verwickelten Verhältnisse bei diesem Sulfin dürften so gedeutet werden: Das Salz mit $6HgCl_2$ von der Tension 0.182 geht in das Salz mit $2HgCl_2$ von der Tension 0.014 über; das Salz mit $2HgCl_2$ geht unter Einwirkung des über Salz mit $6HgCl_2$ gesättigten Aethers langsam in ein zwischenliegendes Salz unbekannter Zusammensetzung von der Tension 0.132 über, das bei der Zersetzung des Salzes mit $6HgCl_2$ nicht gebildet wird.

$OSC_4H_8S<\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + 6HgCl_2$ hat bei 17¾° eine Tension von 0.026 (oder vielleicht ein wenig höher).

$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>S<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\Cl\end{matrix} + 6HgCl_2$ hat die Tension 0.089; es ballte sich beim Behandeln mit Aether bald zusammen.

$(C_2H_5)_4NCl + 6HgCl_2$ (1 Mol. $HgCl_2$ = 15.13 pCt.). 3 g. 16°.

Das Doppelsalz enthielt 66.83 pCt. Hg.

| Concentration | Totalmenge $HgCl_2$ |
|---|---|
| 0.0343 | 0.2744 |
| 0.0343 | 0.5488 |
| 0.0324 | 1.0752 |
| 0.0293 | 1.5560 |
| 0.0249 | 1.7552 |
| 0.0093 | 1.8296 |
| 0.0045 | — |
| 0.0046 | — |

Eine zweite Probe von 3 g ergab:

| Concentration | Von neuem Aether gelöst | Totalmenge $HgCl_2$ |
|---|---|---|
| 0.0342 | — | 0.3000 |
| 0.0346 | — | 0.7511 |
| 0.0335 | 0.0332 | 1.2145 |
| 0.0327 | 0.0323 | 1.4433 |
| 0.0314 | 0.0308 | 1.6569 |
| 0.0310 | 0.0303 | 1.7505 |
| 0.0187 | 0.0133 | 1.8436 |
| 0.0069 | 0.0005 | — |
| 0.0049 | 0.0009 | — |

Ber. bei beiden Versuchen für 4 Moleküle Quecksilberchlorid 1.8156 g (für 3 Moleküle 1.362). Auch eine dritte Probe, die mit Aether geschüttelt wurde, bis die Tension aufhörte constant zu sein, wurde analysirt.

$C_8H_{20}NCl + 2HgCl_2$. Ber. Hg 56.57.
Gef. » 56.29, 56.40, 56.42.

$(C_2H_5)_4NCl + 3HgCl_2$ (1 Mol. $HgCl_2$ = 27.7 pCt.). 2 g.

| Concentration | Totalmenge $HgCl_2$ |
|---|---|
| 0.0090 | 0.072 |
| 0.0100 | 0.152 |
| 0.0100 | 0.312 |
| 0.0085 | 0.456 |
| 0.0060 | 0.560 |

Ber. für 1 Mol. $HgCl_2$ 0.554 g. Die Tension des gebildeten Salzes sinkt noch zu 0.004, die alle Proben des Salzes mit $2HgCl_2$, auch des aus Wasserlösung dargestellten, zeigen. $^1/_2$ g des Salzes mit $3HgCl_2$ gab beim Schütteln mit je 20 ccm Aether die Tensionen 0.0088, 0.0088, 0.0081, 0.0063, 0.0057 (Totalmenge gelöstes Quecksilberchlorid 0.1528), 0.0037. Versuche, das von Topsoe als vielleicht existirend erwähnte Salz $2Ae_4NCl + 5HgCl_2$ zu erhalten, ergaben, wie aus den Tensionen gegen Aether zu ersehen war, nur Gemische der Salze mit 3 und $2HgCl_2$.

Beim Schütteln mit gesättigter Quecksilberchloridlösung reagirte das Salz mit $6HgCl_2$ nicht; das Salz mit $3HgCl_2$ nahm ziemlich energisch Quecksilberchlorid auf und ging in das Salz mit $6HgCl_2$ (Tension 0.038; etwas zu hoch, weil die Lösung sehr trübe war) über. Beim Schütteln mit einer gegen das Salz mit $6HgCl_2$ fast gesättigten Lösung (0.0279) nahm das Salz mit $3HgCl_2$ nichts auf, ebenso verhielt sich das Salz mit $2HgCl_2$, welches durch Ausschütteln des Salzes mit $6HgCl_2$ dargestellt war. Aus dem Salze mit $3HgCl_2$ erhalten, verhielt

es sich wie folgt: das Salz mit $3HgCl_2$ wurde mit Aether in Portionen geschüttelt nur je 5 Minuten, bis ein Theil von 1 Molekül Quecksilberchlorid in Lösung gegangen war. Als das rückständige Salz mit Aether von der Concentration 0.0279 geschüttelt wurde, nahm es beträchtliche Mengen Quecksilberchlorid auf, aber bei weitem nicht so viel wie weggenommen war; als noch eine zweite Portion derselben Quecksilberchloridlösung zugesetzt wurde, nahm es nichts mehr auf. Man muss dies durch die Anwesenheit eines Salzes mit 1 Molekül Quecksilberchlorid erklären. Ob dies secundär durch Einwirkung von Aether auf das zuerst entstandene Salz mit $2HgCl_2$ oder primär und das Salz mit $2HgCl_2$ erst secundär gebildet wird, kann nicht entschieden werden, doch machen die Umstände letztere Annahme ziemlich wahrscheinlich. In allen Fällen beruht sein Dasein auf der kurzen Zeit des Schüttelns beim Wegnehmen des Quecksilberchlorids, sodass es nur kurze Zeit mit der concentrirteren Quecksilberchloridlösung in Berührung war.

Das Endproduct der Aether-Einwirkung ist ein Salz mit $1HgCl_2$ (ber. 45.82 pCt. Hg, gef. 45.91 pCt. Hg).

Das Verhalten bei den Salzen des Tetraäthylammoniums ist also dieses: das Salz mit $6HgCl_2$ (Tension 0.035) geht unmittelbar mit Uebergehung des Salzes mit $3HgCl_2$ in das Salz mit $2HgCl_2$ (Tension 0.004) über, das nicht durch Aufnahme von Quecksilberchlorid in das Salz mit $3HgCl_2$ übergehen kann. Das Salz mit $3HgCl_2$ (Tension 0.0095) kann durch Aufnehmen von Quecksilberchlorid in das Salz mit $6HgCl_2$ übergehen, durch Wegnehmen von Sublimat kommt man zum Salze mit $2HgCl_2$; doch bleibt unentschieden, ob nicht erst ein Salz mit $1HgCl_2$ gebildet wird, das dann secundär in das Salz mit $2HgCl_2$ übergeht.

$(C_2H_5)_2H_2NCl + 6HgCl_2$. Das angewendete Salz mit 69.8 pCt. Quecksilber (enthielt also freies Quecksilberchlorid), entsprechend ca. $RCl + 7HgCl_2$ (1 Mol. $HgCl_2$ = 14.3 pCt.), sollte, um in ein Salz mit $3HgCl_2$ überzugehen, 2.288, in solches mit $2HgCl_2$ 2.860, in das mit $1HgCl_2$ 3.432 g Quecksilberchlorid verlieren. 4 g. Temp. 16°.

| Concentration | Von neuem Aether gelöst | Totalmenge $HgCl_2$ |
|---|---|---|
| 0.2810 | 0.2810 | 1.124 |
| 0.1880 | 0.1750 | 2.347 |
| 0.1686 | 0.091 | 2.438 |
| 0.0888 | 0.0090 | 2.474 |
| 0.0742 | 0.0596 | 2.712 |
| 0.0738 | 0.0735 | 3.006 |
| 0.0725 | 0.0715 | 3.292 |
| 0.0328 | 0.0030 | 3.304 |
| 0.0134 | 0.0010 | 3.308 |

Der hohe Werth im ersten Versuch beruht auf der Anwesenheit von freiem Quecksilberchlorid; 0.1880 ist vielleicht ein etwas zu niedriger Werth für die Tension des Salzes mit $6HgCl_2$; darnach wird Salz mit $3HgCl_2$ von der Tension 0.074 gebildet, das unmittelbar in das Salz mit $1HgCl_2$ übergeht. Ein Versuch mit dem Salz $3HgCl_2$ aus Wasserlösung zeigte, dass es mit constanter Tension von 0.073 in das Salz mit $1HgCl_2$ übergeht. Das Salz mit $1HgCl_2$ nimmt nicht Quecksilberchlorid aus einer Lösung von der Concentration 0.0681, dagegen aus einer solchen von der Concentration 0.1431 auf, unter Bildung eines Salzes mit der Tension 0.074. Ein Salz mit $2HgCl_2$ existirt also nicht. Topsoe hat zwei Salze der Formel $Ae_2H_2NCl + 3HgCl_2$ dargestellt; von diesen wurde nur das eine bei meinen Versuchen gebildet, oder sie haben gleiche Tension gegen den Aether. Die Analyse des als Endproduct gebildeten Salzes mit $1HgCl_2$ ergab 52.52 pCt. Quecksilber anstatt 52.63 pCt.

Aethylisopropylanilinchlorhydrat + $4HgCl_2$ (1 Molekül $HgCl_2$ = 21.1 pCt.). 2 g. $17^3/_4{}^0$.

| Concentration | Von neuem Aether gelöst | Totalmenge $HgCl_2$ |
|---|---|---|
| 0.0908 | 0.0908 | — |
| 0.0904 | 0.0890 | 0.375 |
| 0.0906 | 0.0908 | 0.647 |
| 0.0890 | 0.0874 | 0.999 |
| 0.0677 | 0.0549 | 1.32 |

Ber. für 3 Mol. $HgCl_2$ 1.266 g. Das Salz geht also direct in das Salz mit $1HgCl_2$ über.

## Relationen zwischen den Tensionen der Salze $RCl + 6HgCl_2$ und ihrer Constitution.

Bei den Versuchen mit demselben Salze sind die gleichen Verhältnisse eingehalten worden, aber die Versuche mit verschiedenen Salzen sind nicht völlig mit einander vergleichbar; theils wurde bei den ersten Versuchen etwas trocknerer Aether als später angewendet, theils war die anfangs eingehaltene Temperatur von $14-15^0$ später im Sommer nicht constant zu halten. Diese Verhältnisse können indessen nicht Verschiebungen der Tensionen von mehr als wenigen Procenten herbeiführen und können nicht rein qualitative Relationen zwischen der Grössenordnung der Tensionen und der Constitution der Salze verdecken.

Folgende Tensionen der Salze mit $6HgCl_2$ sind bestimmt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $(CH_3)_3SCl$ | $+ 6HgCl_2$ | 0.179 | $15^0$ | | |
| $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl$ | » | 0.083 | $15^0$ | | |
| $CH_3(C_2H_5)_2SCl$ | » | 0.044 | $14^0$ | trocknerer | Aether |
| $(C_2H_5)_3SCl$ | » | 0.056 | $14^0$ | » | » |
| $CH_3(C_2H_5)\left(\frac{CH_3}{CH_3}>CH\right)SCl$ | » | 0.037 | $14^0$ | » | » |
| $CH_3(C_2H_5)\left(\frac{CH_3}{CH_2}>CH.CH_2\right)SCl$ | » | 0.102 | $17^0$] | | |
| $CH_3,\left(\frac{CH_3}{CH_3}>CH.CH_2\right)_2SCl$ | » | 0.182 | $17^3/_4{}^0$ | | |
| $CH_3,(CH_3.CH_2.CH_2)_2SCl$ | » | 0.160 | $17^3/_4{}^0$ | | |
| $CH_3,\left(\frac{CH_3}{CH_3}>CH\right)_2SCl$ | » | 0.040 | $17^3/_4{}^0$ | | |
| $CH_3(C_2H_5)(C_4H_9.CH_2)SCl$ | » | 0.207 (zum wenigsten) | $18^0$ | | |
| $CH_3(C_2H_5)\left(\frac{CH_3}{C_4H_9}>CH\right)SCl$ | » | 0.103 | $18^0$ | | |
| $CH_3,(C_4H_9.CH_2)_2SCl$ | » | existirt nicht | | | |
| $OSC_4H_8S<\frac{CH_3}{Cl}$ | » | 0.026 | $17^3/_4{}^0$ | | |
| $CH_3(C_2H_5)S<\frac{CH_2CO_2H}{Cl}$ | » | 0.089 | | | |
| $(C_2H_5)_4NCl$ | » | 0.035 | | | |
| $(C_2H_5)_2H_2NCl$ | » | 0.188 (zum wenigsten) | | | |
| $CH_3.H_2NCl$ und $(CH_3)_2H_2NCl$ | » | existiren nach Topsoe nicht. | | | |

Bei den Sulfinsalzen mit nur Kohlenwasserstoffradicalen sind deutlich zwei Einflüsse wahrzunehmen, die sich zum Theil entgegenwirken. Ersatz von Wasserstoff bei einem Kohlenstoffatom, das unmittelbar an Schwefel gebunden ist, durch ein Kohlenwasserstoffradical wirkt verringernd, Verlängerung der Kohlenstoffketten vergrössernd auf die Tension ein. Bei den Ammoniakbasen findet man, dass auch Ersatz eines am Stickstoff stehenden Wasserstoffatomes durch ein Kohlenwasserstoffradical erniedrigend auf die Tension einwirkt. Dass nicht Erhöhung des Molekulargewichts, sondern Verlängerung der Kohlenstoffketten die Tension erhöht, geht daraus hervor, dass $OSC_4H_8S<\frac{CH_3}{Cl} + 6HgCl_2$ eine noch niedrigere Tension, als $CH_3(C_2H_5)_2SCl + 6HgCl_2$ besitzt.

Es ist befremdlich, dass Vergrösserung des Kohlenstoffskelettes die Tension erhöht, man könnte eher erwarten, dass die Energie des Systems dadurch verringert würde. Es liegt am nächsten, zu vermuthen, dass Raumverhältnisse hier einwirken, sodass die Molekularvolumina dieser Verbindungen nicht mit dem Anwachsen von $CH_2$-Gruppen (wenigstens in demselben Grade wie bei einfacheren organischen Verbindungen) ansteigen können; aber die Prüfung einer solchen Annahme durch genügend genaue Bestimmungen der specifischen Gewichte dürfte bedeutenden Schwierigkeiten begegnen.

Auch die Salze mit $2\,HgCl_2$ scheinen im Allgemeinen denselben Regeln zu folgen:

| | | |
|---|---|---|
| $(CH_3)_3SCl$ | $+ 2\,HgCl_2$ | 0.025 |
| $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl$ | » | 0.016 |
| $CH_3(C_2H_5)_2SCl$ | » | 0.011 |
| $(C_2H_5)_2SCl$ | » | 0.005 |
| $CH_3\left(C_2H_5, \frac{CH_3}{CH_3}>CH\right)SCl$ | » | 0.009 |
| $CH_3(C_2H_5)(C_4H_9 . CH_2)SCl$ | » | 0.017 |
| $CH_3, \left(\frac{CH_3}{CH_3}>CH . CH_2\right)_2SCl$ | » | 0.014 |
| $(C_2H_5)_4NCl$ | » | 0.004 |

Eine Ausnahme scheint bei dem Methyldiisopropylsulfin vorzuliegen; das Salz mit $2\,HgCl_2$ sollte wohl existenzfähig sein, wenn seine Tension niedriger, als 0.04 (des Salzes mit $6\,HgCl_2$) wäre.

### Bemerkungen über die Constitution obiger Doppelsalze.

Ich will zuerst die Ergebnisse zusammenfassen, die aus der Zersetzung der Salze durch Aether hervorgehen und bei der Beurtheilung der Constitution berücksichtigt werden müssen. Es mag zunächst hervorgehoben werden, dass die negativen Resultate hier von grösserem Gewichte als die positiven sind. Wenn z. B. bei den Diäthylaminsalzen gefunden wurde, dass das Salz mit $6\,HgCl_2$ mit constanter Tension in das Salz mit $3\,HgCl_2$, dieses dann in das Salz mit $1\,HgCl_2$ übergeht, so ist es sicher, dass (stabile) Salze mit 5 oder $4\,HgCl_2$ beim Zerfallen des höchsten Salzes nicht gebildet werden und dass (stabiles) Salz mit $2\,HgCl_2$ nicht existirt, dagegen nicht, dass Salz mit $6\,HgCl_2$ unmittelbar in Salz mit $3\,HgCl_2$ übergeht; denn es ist auch möglich, dass Salz mit $1\,HgCl_2$ zuerst gebildet wird, welches dann Quecksilberchlorid aufnimmt. Es steht fest: 1. beim Zersetzen der Salze mit $6\,HgCl_2$ und also auch beim Aufbauen derselben Salze aus niedrigeren Typen werden niemals Salze mit 5 oder $4\,HgCl_2$ beobachtet; nach dem höchsten Salze isolirt man völlig regellos Salze mit 3, 2 oder $1\,HgCl_2$. 2. Beim Zersetzen oder Aufbauen können stabile Salze übergangen werden, was besonders bei den Salzen des Tetraäthylammoniums sicher constatirt ist.

Die Formeln sollen auch der sehr hervortretenden Rolle der Salze mit 6 und mit $1\,HgCl_2$ Rechnung tragen; der Typus mit $6\,HgCl_2$ ist offenbar ein sehr begünstigter und nicht zu überschreitender Grenztypus, der die nächst niedrigeren Typen völlig verdrängt; der Typus mit $3\,HgCl_2$ ist sehr oft, derselbe mit $2\,HgCl_2$ nur selten nicht existenzfähig, und man muss ihnen bei der Formelschreibung nicht so besondere Rücksicht schenken; der Typus mit $1\,HgCl_2$ scheint, wie aus den in diesem Punkte zwar nicht so vollständigen Untersuchungen

hervorgeht, immer existenzfähig zu sein, was bei den sonst analogen Krystallwasserverbindungen nicht der Fall ist.

Bezüglich der Constitution fraglicher Verbindungen ist die wichtigste Frage: Valenzverbindungen oder nicht? Blomstrand, der für so manche sogenannte Molekelverbindungen Valenzformeln aufgestellt hat, beansprucht bei der Formelschreibung für das Salz $KCl + 2HgCl_2$ die einzigen nicht disponirten Valenzen, nämlich des Chlors, für das Zusammenhalten des Moleküls; wie bei den ammoniakalischen Verbindungen wendet er von der organischen Chemie hergeliehene Kettenformeln an; von dem einwerthigen Alkalimetalle kann nur eine einzige Kette ausgehen. Die Formel sollte mit modernen Atomgewichten K . Cl : Cl . Hg . Cl : Cl . Hg . Cl sein und in Analogie damit sollte ein Salz $RCl + 6HgCl_2$ eine 20-gliedrige Kette enthalten. — Werner nimmt bezüglich der Molekelverbindungen bestimmt Abstand von Valenzformeln; sie werden nicht von den Valenzzahlen, sondern nur von den von diesen unabhängigen Coordinationszahlen regirt, die in der Neigung der Atome, den sie nächst umgebenden Raum mit Materie zu füllen, wurzeln. Das Vermögen des Quecksilberchlorids, Doppelsalze zu bilden, beruht nicht darauf, dass das Chlor ungesättigte Valenzen besitzt, sondern darauf, dass das Quecksilberatom, dessen Valenzen durch Chlor gesättigt sind, noch eine unbesetzte Coordinationsstelle besitzt, wo andere Atome mit einer unbesetzten Coordinationsstelle sich anlagern können. Beim Aufstellen von Formeln für Salze obiger Typen benutzt auch er kettenförmige Symbole; in Analogie mit der von ihm aufgestellten Formel des Salzes $RCl + 2AuCl_3$ sollte ein Salz $RCl + 2HgCl_2$ : $\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right)>HgClHg<\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right)R$ sein.

Solche Kettenformeln vermögen garnicht auszudrücken, dass eine sehr begünstigte Grenztype existirt und sind daher zu verwerfen. [Bei organischen Verbindungen sind die Zahlen 5 und 6 zu Folge stereochemischer Einflüsse aber nur bei ringförmigen Gebilden bevorzugt; bei den Polysulfiden, welche die (ammoniakalische und dergleichen Verbindungen ungerechnet) einzigen, analogen, anorganischen Verbindungen sind, ist der höchste Typus nicht den nächst niedrigeren gegenüber begünstigt.] Beim ersten Anblick könnte es scheinen, als ob die Kettenformeln wohl mit dem Verhalten gegen Aether harmoniren. Eine gewisse Spannung, deren Maximum durch geringfügige Aenderungen in der Constitution des einwerthigen Radicals verschoben werden könnte, herrsche in der Kette; durch eine solche Annahme sollte der ungesetzmässige Verlauf der Zersetzung erklärt werden können; aber betrachten wir die $Ae_4NCl$-Salze, so erklärt sich wohl, dass das Salz mit $3HgCl_2$ beim Zerfallen des Salzes mit $6HgCl_2$ übergangen wird; aber die Theorie der Gleichgewichtszustände fordert, dass das Vorgehen durch die entgegengesetzte Re-

action begrenzt wird, und bei dieser können die Quecksilberchloridmoleküle nur einzeln aufgenommen werden. Formeln, die nicht Isomerien bei den Salzen mit 3 (und 2) $HgCl_2$ erlauben, sind daher ausgeschlossen.

Es ist sogleich auffallend, dass die Zahl der Quecksilberchloridmoleküle der Grenztype dieselbe wie die Zahl ungesättigter Valenzen des Chlors in RCl ist. Ich habe im Jahre 1896 (loc. cit.) folgende Formeln vorgeschlagen. Ein Salz mit 1 $HgCl_2$ ist $R.Cl^{III}<\begin{matrix}Cl\\ \vdots\\ Cl\end{matrix}>Hg$, mit 2 $HgCl_2$ : $R.Cl^{III}<\begin{matrix}Cl.Hg.Cl\\ \vdots\\ Cl.Hg.Cl\end{matrix}$, mit 3 $HgCl_2$ : $R.Cl^{VII}<\left[\begin{matrix}Cl\\ \vdots\\ Cl\end{matrix}>Hg\right]_3$, mit 6 $HgCl_2$ : $R.Cl^{VII}\left[<\begin{matrix}Cl.HgCl\\ \vdots\\ Cl.HgCl\end{matrix}\right]_3$; (solche Formeln wie $R.Cl^{VII}[:Cl.Hg.Cl:Cl.Hg.Cl]_3$ wären damit gleichwerthig). Die Stabilität der Salze mit 6 $HgCl_2$ wurde mit derjenigen der Perchlorate verglichen. Die Gesetzmässigkeit, die zu herrschen schien, indem bei den dann untersuchten Sulfinen Salze mit 1, 2 und 6 $HgCl_2$ immer gefunden wurden, schien eine Analogie mit den Krystallwasserverbindungen auszuschliessen. Das Verhalten zu organischen Lösungsmitteln für Quecksilberchlorid, das damals nur qualitativ untersucht war, wurde so erklärt, dass das siebenwerthige Chlor in dreiwerthiges übergehe; Salz mit 6 $HgCl_2$ zu Salz mit 2 $HgCl_2$, Salz mit 3 $HgCl_2$ zu Salz mit 1 $HgCl_2$, Verhältnisse, die bei dem Methyläthylisobutylsulfin angenommen, sich bei dem Tetraäthylammonium völlig bewährt haben. Auch das seither aufgefundene Factum, dass Salz mit 6 $HgCl_2$ in solches mit 3 $HgCl_2$ übergehen kann (in diesen Fällen ist Salz mit 2 $HgCl_2$ nicht bekannt), ist, wie oben dargelegt, nicht mit obiger Formulirung unvereinbar. Während aber die Valenzformel sich formell wohl bewährt hat, hat sie dessen ungeachtet durch die seither ausgeführten Untersuchungen garnicht an innerer Wahrscheinlichkeit gewonnen. Schon als sie publicirt wurde, waren Facta bekannt, die nicht für sie sprachen, vor allem die Abwesenheit von Verbindungen des fünfwerthigen Chlors, dessen Sauerstoffverbindungen ja doch von solcher Bedeutung sind. Die weitere Untersuchung hat nur gezeigt, dass solche auch nicht bei der Zersetzung der Salze mit 6 $HgCl_2$ gebildet werden, und in dem einzigen Falle, wo Salz mit 4 $HgCl_2$ aufgefunden wurde, existirte kein höheres Salz. Die nähere Untersuchung des Verlaufes bei der Zersetzung der Salze durch Aether, welche zeigte, dass diese ein bei gewöhnlicher Temperatur verlaufender Dissociationsprocess ist und dass also auch die umgekehrte Reaction bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, machte sogleich die nahe Analogie mit den für jede Valenzformel so unbequemen Krystallwasserverbindungen auffallend. Die Existenz so hoher Quecksilbercyaniddoppelsalze wie

$RCN + 2\,Hg(CN)_2$ ist auch nicht gerade für die Valenzformel günstig, da die Construction einer solchen die Analogie der Cyan- und Chlor-Doppelsalze brechen sollte. Mit Eifer sind Salze einer Type $RCN + 6\,Hg(CN)_2$ gesucht worden, deren Existenz als Grenztype die Valenzformel fast ausschliessen sollte, aber vergebens. Es zeigte sich ferner, dass die Type mit $2\,HgCl_2$ nicht ausnahmslos vorhanden war, sondern dass die Zersetzung der Salze mit $6\,HgCl_2$ unregelmässig Salze mit 3, 2 oder $1\,HgCl_2$ ergab, beruhend auf geringen Verschiedenheiten der Zusammensetzung des einwerthigen Radicals, was auf Valenzkörper kaum hindeutete. Es können wahrscheinlich nur die Verbindungen isolirt werden, deren Dissociationstensionen niedrigere Werthe, als diejenigen des nächsthöheren stabilen Salzes haben; es scheint eine allgemeine Eigenschaft bei diesen Verbindungen zu sein, dass bei den Dissociationen die Reactionsgeschwindigkeiten nicht, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, unmessbar klein werden können, sondern immer (wenigstens in einer Richtung) messbar sind.

Wenn man von Werner's Ansichten ausgehend Formeln dieser Verbindungen schreiben will, hat man den Vortheil, dass die Anzahl Quecksilberchlorid-Moleküle der Grenztype, die für eine Valenzformel so wohl passte, mit der wichtigen Coordinationszahl 6 zusammenfällt, die bei den ammoniakalischen Verbindungen eine so grosse Rolle spielt, und unter welche Werner auch manche Krystallwasserverbindungen, doch bisweilen kaum mit völligem Erfolge, einreihen will. Ob alle $R^I$ potentiell dieselbe Coordinationszahl besitzen, ist noch nicht sicher zu sagen; die höchste Type (mit $5\,HgCl_2$) des Cs (und $NH_4$) kann wohl als Bruchtheil eines octaëdrischen Moleküls der coordinirten Zahl 6 aufgefasst werden, aber zeigt wahrscheinlicher selbst die coordinirte Zahl des Cs (und $NH_4$), da ja Sulfine und substituirte Ammoniake, die nicht Salze der Grenztype zu geben vermögen, Salze weit niedrigerer Typen geben. Wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, dass es für jedes Atom (oder jede Atomgruppe) eine bestimmte höchste Coordinationszahl giebt, so ist doch nicht einzusehen, warum diese bei allen dieselbe sein muss. Während Werner's eigene Formeln für die höheren Salze nicht aufrecht zu erhalten sind, giebt es bis jetzt keine Ursache, seine Formel für die Salze $RCl + HgCl_2$, nämlich $R^ICl\,Hg{<}^{Cl}_{Cl}$, zu verwerfen, und die höheren Typensollten dann durch Addition von Quecksilberchlorid an die fünf noch übrigen, coordinirten Stellen des $R^I$ entstehen. Eine solche Formel (die auch für das Begreifen der Isomorphie aller Verbindungen, $R^ICl + 6\,HgCl_2$ mit noch so verschiedenem $R^I$ am geeignetsten sein dürfte), stimmt auch wohl mit dem Verhalten der $Ae_4NCl$-Salze überein; wenn

man von der Octaëderformel ausgehend Formeln der Salze mit 3 und 2 $HgCl_2$ construirt, findet man, dass von jedem zwei isomere Formen existiren können (abgesehen von einer möglichen ungleichartigen Bindung eines der Quecksilber-Moleküle). — Wenn die das Doppelsalz-Molekül zusammenhaltenden Kräfte auf der Neigung der Atome, den ihnen umgebenden Raum mit Materie zu füllen beruhten, also Anziehungskräfte von der Natur der Molekular- und Schwer-Kräfte wären, so harmonirte damit wohl, dass neben der höchsten Stufe die niedrigeren (der Typus mit 1 $HgCl_2$, der wohl anders constituirt ist, ausgenommen) keine besondere Rolle spielen und dass von einer gewissen niedrigeren Stufe bis zur höchsten die Energieabgabe beim Addiren eines Quecksilberchlorid-Moleküls nicht sinkt (oder was dasselbe ist, dass die Dissociationstension von der höchsten bis zu der niedrigeren Stufe nicht sinkt). Man kann annehmen, dass $R^I$ in allen Stufen gerade dieselben Eigenschaften besitzt (nicht wie bei Valenzkörpern in verschiedenen Stufen ganz verschiedene Energie besitzt) und daher die Existenz z. B. eines Salzes mit 3 $HgCl_2$ auf ganz nebensächlichen Einwirkungen beruht. Denn wenn ein Körper unter dem Einfluss der Schwere mit einem anderen zusammenstösst, verliert wohl das ganze System Energie in der Form von Wärme, aber der Körper selbst besitzt nach wie vor dieselben Eigenschaften; auch das Vermögen, noch mehrere Körper zu addiren, ist nicht abgeschwächt. Bei Verbindungen, die unter der Mitwirkung der Valenzkraft entstehen, ist das Verhalten in allen Punkten oft ganz anders.

Wie Salze von höheren Typen, die auf 1 Mol. $R^ICl$ eine gebrochene Zahl Quecksilberchlorid-Moleküle enthalten (ihre sichere Existenz vorausgesetzt), formulirt werden sollen, ob nicht $R^ICl\,Hg{<}^{Cl}_{Cl}$, sondern z. B. $\begin{matrix}R^ICl\\R^ICl\end{matrix}{>}Hg{<}^{Cl}_{Cl}$ ihnen zu Grunde liegt (da Aether wohl zu diesem abbauen sollte), oder ob ein anderes Quecksilberchlorid-Molekül mit höherer Coordinationszahl auftritt (da wohl durch Aether das Salz mit 1 $HgCl_2$ gebildet wird) ist noch nicht untersucht.

Upsala, Universitätslaboratorium.

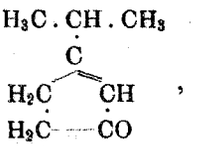
## 394. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber ω- bezw. δ-Dimethyllävulinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure).

(Eingegangen am 13. August.)

Vor etwa anderthalb Jahren[1]) haben wir nachgewiesen, dass bei vorsichtiger Oxydation von β-Tanacetogendicarbonsäure,

$$\begin{array}{l} H_3C\,.\,CH\,.\,CH_3 \\ HO_2C\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C:CH\,.\,CO_2H \end{array},$$

sowie von Tanacetophoron,



mit Kaliumpermanganat, sowie bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung auf das Keton

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,CH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ \quad\;\; CH_3 \end{array}$$

δ-Dimethyllävulinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure),

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,CH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO_2H \\ \quad\;\; CH_3 \end{array},$$

entsteht. Wir haben diese Säure in der soeben citirten Mittheilung ω-Dimethyllävulinsäure genannt, vertauschen jedoch diese Bezeichnung jetzt gegen die soeben gebrauchte, weil diese schon vor uns von R. Fittig für die nämliche Substanz in die chemische Literatur eingeführt worden ist. Der genannte Forscher hat die δ-Dimethyllävulinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure),

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,CH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO_2H \\ \quad\;\; CH_3 \end{array},$$

zuerst aus der βγ-Isoheptensäure[2]) (Methyl-2-hexensäure),

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,CH\,.\,CH:CH\,.\,CH_2\,.\,CO_2H \\ \quad\;\; CH_3 \end{array},$$

gewonnen und später in Gemeinschaft mit A. Wolff[3]) ein bequemes

[1]) Diese Berichte 30, 429.
[2]) Ann. d. Chem. 283, 269.
[3]) Ann. d. Chem. 288, 183.

Verfahren zur Darstellung der δ-Dimethyllävulinsäure direct aus der βγ-Dibromisoheptansäure (Methyl-2-dibrom-3.4 hexansäure),

$$CH_3 . \underset{CH_3}{CH} . CHBr . CHBr . CH_2 . CO_2H ,$$

angegeben. Nach uns hat M. Conrad[1]) gezeigt, dass der bei der Wechselwirkung zwischen γ-Bromdimethylacetessigmethylester und Natriummalonsäuremethylester entstehende Ester

$$(CH_3O_2C)_2 CH . CH_2 . CO . C(CH_3)_2 . CO_2CH_3$$

bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlensäure ebenfalls δ-Dimethyllävulinsäure liefert.

Fittig und Wolff geben den Schmelzpunkt der δ-Dimethyllävulinsäure bei 41° an. M. Conrad bezeichnet 40—41° als die richtige Schmelztemperatur, und wir selbst haben die Säure früher bei 32° schmelzend und unter 200 mm Druck bei 145—146° siedend gefunden.

Da die δ-Dimethyllävulinsäure für die Ermittelung der Constitution des Tanacetons von besonderer Bedeutung geworden ist, haben wir die aus den Tanacetonabkömmlingen gewonnene Verbindung mit den nach den Verfahren von Fittig und Conrad bereiteten Säuren genau verglichen und die Eigenschaften der drei Säuren verschiedenen Ursprungs ebenso wie ihre Salze völlig identisch gefunden.

Die δ-Dimethyllävulinsäure schmilzt, wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt, noch etwas höher, als Fittig und Conrad angeben, nämlich bei 42—43°.

Besonders charakteristisch für die δ-Dimethyllävulinsäure ist auch ihr Oxim: $CH_3 . \underset{CH_3}{CH} . C(:N . OH) . CH_2 . CH_2 . CO_2H$, welches, in bekannter Weise hergestellt, zunächst als Oel gewonnen wird, welches allmählich erstarrt. Die aus heissem Benzol krystallisirte Verbindung bildet diamantglänzende, harte Krystalle vom Schmp. 88—89°.

$C_7H_{13}NO_3$. Ber. N 8.80. Gef. N 9.01.

Das Silbersalz der Ketoximsäure bildet einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher allmählich von siedendem Wasser aufgenommen wird.

$C_7H_{12}AgNO_3$. Ber. Ag 40.60. Gef. Ag 40.45.

[1]) Diese Berichte **30**, 864.

## 395. Ferd. Tiemann: Ueber Jonon aus Lemongrasöl.

(Eingegangen am 13. August.)

Citral ist der einzige ungesättigte, aliphatische Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, welcher bis jetzt in ätherischen Oelen aufgefunden worden ist. Seine chemische Constitution ist sowohl auf analytischem als auch auf synthetischem Wege festgestellt und wird durch die Formel:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \cdot}{C}}:CH.COH$$

zum Ausdruck gebracht.

Diese Constitution lässt voraussehen, dass Citral entsprechend den Formelbildern:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle HC.COH}{\overset{\displaystyle \cdot\cdot}{C}}.CH_3$$

und

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle HOC.CH}{\overset{\displaystyle \cdot\cdot}{C}}.CH_3$$

aus zwei raumisomeren, wahrscheinlich leicht in einander übergehenden Modificationen bestehen wird. Bislang liegen keine Beobachtungen vor, aus denen die Möglichkeit, die eine oder andere raumisomere Form zu isoliren, gefolgert werden darf.

Citral ist in grösserer Menge bislang nur im Citronenöl (zu 7—8 Procenten) und im Lemongrasöl (zu 80—85 Procenten) aufgefunden worden. Lemongrasöl bildet daher das alleinige Ausgangsmaterial für die fabricatorische Darstellung des Citrals; die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöles stellen das technische Citral dar.

Im Lemongrasöl sind ausser Citral noch optisch active Terpene enthalten; ferner sind darin auch Geraniol, Ester des Geraniols und Methylheptenon, der gewöhnliche Begleiter der natürlich vorkommenden Verbindungen aus der Citralgruppe, aufgefunden worden. Citral ist der einzige wesentliche, aldehydische Bestandtheil des Lemongrasöls. Dieser Sachverhalt ergiebt sich aus den nachstehend beschriebenen Versuchen:

### Isolirung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls mittels Natriumbisulfit.

Es wurde ein bräunlich-gelb gefärbtes Lemongrasöl verarbeitet, welches unter 15 mm Druck von ungefähr 70—150° unter geringer Verharzung siedete und im 1 dcm-Rohr die Ebene des polarisirten Lichtstrahls um 3° 45′ nach links ablenkte.

200 g dieses Oeles wurden in üblicher Weise mit der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Natriumbisulfitlösung und etwas Aether

geschüttelt und alsdann unter guter Kühlung zum Auskrystallisiren der Doppelverbindung mehrere Stunden bei Seite gestellt. Die gebildeten Krystalle wurden mit reichlichen Mengen von Aether gewaschen. Das beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel wurde in gleicher Weise noch zweimal mit frischem Natriumbisulfit behandelt, wobei weitere Mengen der Doppelverbindung krystallisirten.

Die gesammelten, mit Aether sorgfältig gewaschenen Bisulfitverbindungen wurden alsdann in üblicher Weise mit Natriumcarbonat zersetzt. Abgesehen von einem geringen, an Methylheptenon reichen Vorlauf betrug die Ausbeute an reinem Citral 120 g = 60 pCt. Das so dargestellte Citral siedete unter 12 mm Druck bei 110—112°, war optisch völlig inactiv und lieferte, mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung erhitzt, sofort die bei 197° schmelzende α-Citryl-β-naphtocinchoninsäure. Behufs Gewinnung der von der Bisulfitlösung nicht gebundenen Bestandtheile des verarbeiteten Lemongrasöls wurde der Aether aus den beim Waschen der Doppelverbindung erhaltenen ätherischen Lösungen abdestillirt. Es hinterblieb ein 65 g wiegender öliger Rückstand, welcher noch immer reichliche Mengen von Citral enthielt, wie durch die soeben erst erwähnte Doebner'sche Citralprobe mit aller Bestimmtheit nachgewiesen wurde. Die aus dem öligen Rückstande dargestellte α-Citryl-β-naphtocinchoninsäure schmolz scharf bei 197°; ausser Citral konnte mithin ein anderer Aldehyd in diesem Rückstande nicht in irgend wie in's Gewicht fallenden Mengen enthalten sein. Es gelang nicht, dem citralhaltigen Oele das Citral durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung völlig zu entziehen, obschon dabei immer wieder kleine Mengen der Citraldoppelverbindung auskrystallisirten. Citral wird durch kurzes Aufkochen mit alkoholischer Kalilauge leicht und vollständig in ein mit Wasserdämpfen nicht mehr flüchtiges Harz verwandelt. Dieser Weg wurde eingeschlagen, um die nicht von Natriumbisulfit gebundenen Bestandtheile des untersuchten Lemongrasöls von noch vorhandenem Citral zu befreien. Aus 200 g Lemongrasöl wurden nach häufig wiederholtem Schütteln mit Natriumbisulfit und nach dem Erhitzen der dadurch nicht gebundenen Bestandtheile des Lemongrasöles mit alkoholischer Kalilauge 30 g = 15 pCt. eines von Citral und anderen Aldehyden völlig freien Oeles gewonnen, welches unter 17 mm Druck zwischen 75 und 135° siedete und im 1 dcm-Rohr eine Linksdrehung von 21° 55′ zeigte. Wenn man die obigen 30 g optisch activen Oeles mit einem optisch indifferenten Oele auf 200 g verdünnt, so kann das Gemisch im 1 dcm-Rohr nur $^3/_{20}$ der obigen Linksdrehung von 21° 55′, d. h. nur eine Linksdrehung von 3° 17′ zeigen. Das zum Versuch angewandte Lemongrasöl lenkte die Ebene des polarisirten Lichtstrahls im 1 dcm-Rohr um 3° 45′ ab. Aus einem Vergleich der

zuletzt angeführten beiden Zahlen erhellt, dass die optische Activität des Lemongrasöles ausschliesslich durch die nicht aldehydischen Bestandtheile desselben bedingt wird und dass diese in dem untersuchten Specimen etwa 15 pCt. betragen. Der Citralgehalt der untersuchten Probe darf auf 80—85 pCt. geschätzt werden; denn aus den verarbeiteten 200 g Lemongrasöl sind durch Behandlung mit Natriumbisulfit u. s. f. alsbald 120 g = 60 pCt. reines Citral und 65 g = 32.5 pCt. eines noch citralreichen Oeles gewonnen worden, welches nach den damit angestellten Versuchen zu 30 g = 15 pCt. aus nicht aldehydischen Bestandtheilen des Lemongrasöles und zu 35 g = 17.5 pCt. aus Citral besteht.

Aus den verarbeiteten 200 g Lemongrasöl sind 120 g reines Citral und 65 g citralreiches Oel, zusammen 185 g zurückgewonnen. Der Substanzverlust bei dem angestellten Versuche hat 200 — 185 = 15 g = 7.5 pCt. betragen. Dieser Verlust ist fast ausschliesslich durch die theilweise Umwandlung des in dem untersuchten Lemongrasöl vorhandenen Citrals in ein wasserlösliches sulfonsaures Salz bedingt, welche Umwandlung sich selbst bei vorsichtigster Behandlung des Citrals mit Natriumbisulfit nicht ganz vermeiden lässt. Der Citralgehalt des geprüften Lemongrasöls ergiebt sich danach zu 60 + 17.5 + 7.5 = 85 pCt.

### Abtrennung der nicht aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls vom Citral mittels Semicarbazid.

Reines Citral liefert unter der Einwirkung einer verdünnt alkoholischen Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat ein Gemenge isomerer Semicarbazone, aus denen nur schwierig ein einheitliches Semicarbazon von constantem Schmelzpunkt und bestimmtem Krystallhabitus zu isoliren ist, wie ich bereits in einer früheren Abhandlung [1]) ausführlich erläutert habe. Die Bildung mehrerer isomerer Semicarbazone aus ein und demselben Aldehyd oder Keton ist namentlich in der Terpengruppe eine keineswegs ungewöhnliche Erscheinung. In den bezüglichen isomeren Semicarbazonen liegen voraussichtlich zum Theil sogenannte stickstoffisomere Verbindungen vor. Ihre Isomerie kann aber auch darauf beruhen, dass die unter Wasseraustritt sich vollziehende Verkuppelung zwischen einem Aldehyd, bezw. einem Keton und Semicarbazid in verschiedener Weise unter Bildung structurisomerer Körper erfolgt, worauf O. Wallach besonders hingewiesen hat. Bei dem Citral hat man endlich auch noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass fumaroïde und maleïnoïde Formen dieses Aldehyds, welche im Citral wahrscheinlich

[1]) Diese Berichte 31, 821.

neben einander vorkommen, verschiedene Semicarbazone liefern. Bemerkenswerth und kennzeichnend für die Semicarbazone des Citrals ist, dass die bei dem Umkrystallisiren dieser Körper aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Krystallfractionen zwischen 130 und 171° schwankende Schmelzpunkte zeigen.

Die Umsetzung zwischen Citral und Semicarbazid erfolgt rascher und vollständiger, als die Umsetzung zwischen Citral und Natriumbisulfit. Man kann daher die erste Reaction zur annähernden quantitativen Bestimmung des Citrals in citralhaltigen Oelen und zur Scheidung des Citrals von den nicht aldehydischen Bestandtheilen der betreffenden Oele verwenden. Diese Methode ist zu dem gedachten Zweck auch bei dem Lemongrasöl in Anwendung gebracht worden:

50 g Lemongrasöl (Polarisation im 1 dcm-Rohr — 3° 45') mit 50 g Semicarbazidchlorhydrat und 80 g Natriumacetat in verdünntem Alkohol angesetzt, lieferten nach zwei-tägigem Stehen ca. 55 g krystallisirte Semicarbazone, deren einzelne Krystallfractionen in der für Citral eigenthümlichen Weise zwischen 130 und 171° schmolzen. 55 g Citralsemicarbazon entsprechen ca. 42 g Citral. Durch die Semicarbazidprobe wird mithin in dem geprüften Lemangrasöl die Anwesenheit von ca. 84 pCt. Citral angezeigt. Die nicht aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöles wurden von den gebildeten Semicarbazonen im starken Dampfstrom abgetrieben. Das dabei übergehende Oel wurde kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, um daraus die letzten Reste noch vorhandenen freien Citrals zu entfernen. Nach dieser Behandlung wurden aus 50 g Lemongrasöl ca. 7 g eines aus Geraniol und optisch activen Terpenen bestehenden neutralen Oeles abgeschieden. Dasselbe siedete unter 15 m Druck zwischen 70 und 130° und zeigte im 1 dcm-Rohr eine Linksdrehung von 21° 35'. Die in den obigen 7 g des neutralen Oeles enthaltenen optisch activen Substanzen sind in dem verarbeiteten Lemongrasöl auf 50 g Oel vertheilt. Die Linksdrehung des Lemongrasöles sollte demnach $^7/_{50} = 0.14$ der soeben angeführten Linksdrehung von 21° 35', d. h. ca. 3° betragen, während das geprüfte Lemongrasöl im 1 dcm-Rohr eine Linksdrehung von 3° 45' zeigte. Wenn man erwägt, dass bei der beschriebenen Isolirung der nichtaldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls geringe Verluste unvermeidlich sind, so ist es einleuchtend, dass auch durch diesen Befund die Abwesenheit irgend wie namhafter Mengen optisch activer Aldehyde in dem Lemongrasöl dargethan wird. Der Versuch bestätigt ferner von Neuem den aus den Eigenschaften der aus Lemongrasöl abgeschiedenen Semicarbazone sich ergebenden Schluss: die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöles bestehen im Wesentlichen nur aus optisch inactivem Citral.

### Untersuchung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls mittels der Doebner'schen Probe.

Diese Untersuchung ist neuerdings von O. Doebner selbst ausgeführt worden [1]). Der genannte Forscher hat die aus gleichen Gewichtsmengen von Citral und Lemongrasöl abgeschiedenen Proben von $\alpha$-Citryl-$\beta$-naphtocinchoninsäure qualitativ und quantitativ miteinander verglichen. Er folgert aus seinen Versuchen, dass Lemongrasöl als einzigen wesentlichen, aldehydischen Bestandtheil optisch inactives Citral enthält und dass sich davon in der von ihm untersuchten Probe Lemongrasöl ca. 82 pCt. vorfinden.

Die Doebner'schen Versuche bestätigen mithin die Resultate, welche bei der vorstehend beschriebenen Prüfung und Abscheidung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls mittels Natriumbisulfit und Semicarbazid erhalten worden sind.

O. Doebner [2]) hat dargethan, dass Citral, ebenso wie Lemongrasöl, bei der Wechselwirkung mit $\beta$-Naphtylamin und Brenztraubensäure neben $\alpha$-Citryl-$\beta$-naphtocinchoninsäure kleine Mengen von $\alpha$-Citronellyl-$\beta$-naphtocinchoninsäure und möglicher Weise Spuren einer mit $\alpha$-Citryl-$\beta$-naphtocinchoninsäure isomeren Säure liefert.

Der sich daraus ergebende Schluss, dass im Lemongrasöl ebenso wie in dem daraus dargestellten Citral kleine Mengen von Citronellal, dem bekannten Dihydroderivat des Citrals, vorkommen und dass im Lemongrasöl wie im Handelscitral sich möglicher Weise auch noch Spuren eines anderen Aldehyds vorfinden, ändert nichts an der auf verschiedenen Wegen nachgewiesenen Thatsache, dass die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls im Wesentlichen aus dem bekannten optisch inactiven Citral bestehen.

### Technische Darstellung des Citrals aus Lemongrasöl.

Dieselbe geschieht entweder durch Aussieden des Citrals oder durch Abscheiden dieses Aldehyds aus seiner aus Lemongrasöl bereiteten krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit. Die Bildung von Doppelverbindungen mit Natriumbisulfit ist eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyde. Der Umstand, dass die aus Lemongrasöl dargestellte Doppelverbindung, in üblicher Weise zersetzt, ein nahezu reines Citral liefert, welchem nur noch Spuren von Citronellal u. s. f. anhaften, beweist bereits, dass andere Aldehyde als Citral in irgendwie namhafter Menge im Lemongrasöl nicht vorkommen. Das käufliche, mittels des Natriumbisulfit-Verfahrens gereinigte Citral zeigt die zuletzt erörterte Beschaffenheit. Dieser Sachverhalt wird von den Chemikern der Firma Schimmel & Co. bestätigt. Die-

[1]) Diese Berichte 31, 1888. [2]) loc. cit.

selben theilen mir mit, dass sie bei der Verarbeitung von Lemongrasöl einem anderen Aldehyd als dem bekannten Citral nicht begegnet sind.

### Umwandlung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls in Pseudojonon.

Die Natur der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls lässt sich mit Sicherheit auch dadurch ermitteln, dass man Derivate dieser Aldehyde darstellt, welche sich unschwer von den übrigen Bestandtheilen des Lemongrasöls trennen lassen. Zu diesem Zwecke eignen sich besonders die alkalischen Condensationsproducte der Aldehyde mit Aceton, deren Semicarbazone sich durch Destillation im Dampfstrom von allen flüchtigen Beimengungen unschwer trennen lassen und bei der Zersetzung mit Schwefelsäure die Condensationsproducte der betreffenden Aldehyde mit Aceton im reinen Zustande liefern. Aus Lemongrasöl wurde auf diesem, von mir erst jüngst [1]) ausführlich erläuterten Wege, immer reines Pseudojonon, das Product der alkalischen Condensation zwischen Citral und Aceton, gewonnen; woraus wiederum folgt, dass im Lemongrasöl ausser Citral kein anderer Aldehyd in namhafter Menge zugegen sein kann.

Wie man sieht, zeigen alle bis jetzt angestellten zuverlässigen Proben in voller Uebereinstimmung mit einander an, dass die unter dem Namen Citral bekannte Substanz der einzig wesentliche, aldehydische Bestandtheil des Lemongrasöls ist.

---

Es ist bekannt, dass Citral und Aceton durch alkalische Agentien zu Pseudojonon condensirt werden, und dass Säuren bezw. saure Agentien Pseudojonon in Jonon umwandeln. Die Bildungsbedingungen, die Constitution und die Methoden zum chemischen Nachweis beider Verbindungen habe ich in mehreren Abhandlungen ausführlich erörtert [2]).

### Condensation von Citral und Aceton mittels des alkalischen Agens, Chlorkalklösung, zu Pseudojonon.

In zwei vor Kurzem veröffentlichten Mittheilungen [3]) beklagt sich J. Ziegler darüber, dass meine Arbeiten über die Veilchenketone noch nicht ausreichendes Licht über eine von ihm gemachte Erfindung verbreitet haben, welche durch Patente der Firma Franz Fritzsche & Co. in Hamburg seit dem Jahre 1896 bekannt geworden sei. J. Ziegler hat die im Lemongrasöl vorhandenen Aldehyde mittels des alkalischen

---

[1]) Diese Berichte **31**, 822.

[2]) F. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte **26**, 2675. Ibidem **28**, 1754. F. Tiemann, diese Berichte **31**, 808 u. 867.

[3]) Journ. prakt. Chem. (1898) **57**, 493 und Bull. Soc. chim. **19**, **20**, 621.

Agens, wässrige Chlorkalklösung, in Anwesenheit von Alkohol und unter Zusatz von etwas Cobaltnitrat direct mit Aceton zu einem nach der Formel $C_{13}H_{20}O$ zusammengesetzten Keton, dem sogenannten Pseudoveilchenöl, condensirt und dieses durch längeres Kochen mit einer wässrigen Lösung von Natriumbisulfat, d. h. also einer Auflösung von Natriumsulfat und Schwefelsäure in Wasser in ein isomeres Product, das sogenannte »Veilchenöl künstlich«, umgewandelt.

Seit dem Jahre 1893 ist es bekannt[1]), dass durch alkalische Condensation von Citral mit Aceton Pseudojonon, $C_{13}H_{20}O$, entsteht und dass dieses unter der Einwirkung von Säuren in das isomere Jonon übergeht.

J. Ziegler benutzt die nämlichen Processe, zuerst die alkalische Condensation mit Aceton und sodann die Behandlung des Productes mit Säuren, um aus dem citralreichen Lemongrasöl das sogenannte Pseudoveilchenöl und das sogenannte »Veilchenöl künstlich« zu gewinnen. Er stellt gleichwohl die Behauptung auf, dass »Pseudoveilchenöl« und »Veilchenöl künstlich« einerseits vom Pseudojonon und Jonon andererseits verschieden seien. Er stützt sich dabei auf die Hypothese, dass Pseudoveilchenöl einem höher als Citral siedenden, davon verschiedenen, aldehydischen Bestandtheil des Lemongrasöls entstamme.

Diese Hypothese ist falsch, denn im Lemongrasöl finden sich ausser Citral andere Aldehyde in einer bei der alkalischen Condensation mit Aceton in Betracht kommenden Menge überhaupt nicht vor, wie seit der technischen Herstellung von Citral aus Lemongrasöl bekannt und im ersten Theil dieser Mittheilung nochmals auf verschiedenen Wegen ausführlich nachgewiesen ist.

Auch die Behauptung von J. Ziegler, dass Pseudoveilchenöl vom Pseudojonon verschieden sei und dass das sogenannte »Veilchenöl künstlich« kein Jonon enthalte, kann von vornherein als unrichtig zurückgewiesen werden; denn die in der Literatur vorliegenden Arbeiten über die Veilchenketone lassen auch nicht den geringsten Zweifel darüber zu, dass bei der Einwirkung alkalischer Agentien auf ein Gemenge von Aceton und citralhaltigem Lemongrasöl Pseudojonon entsteht und dass Jonon sich bildet, wenn man das Product dieser Condensation in geeigneter Weise mit Säuren bezw. sauren Agentien wie Natriumhydrosulfat, Ferrichlorid, arseniger Säure u. s. f. behandelt.

O. Doebner[2]) hat gleichwohl in Verfolg der von ihm zur Charakterisirung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls

---

[1]) Siehe z. B. D. R.-P. 73089.

[2]) Diese Berichte **31**, 1892.

unternommenen Untersuchung die obige Behauptung von J. Ziegler, welche sich auch in dem englischen Patent No. 26350, dem französischen Patent No. 260319 und dem amerikanischen Patent No. 601193 der Firma Fr. Fritzsche & Co. vorfindet, einer experimentellen Prüfung unterworfen und dabei festgestellt, dass das im Lemongrasöl enthaltene Citral, in der in den obigen Patenten vorgeschriebenen, verdünnt alkoholischen Lösung durch das alkalische Agens, Chlorkalklösung, mit Aceton in durchaus normaler Weise zu Pseudojonon condensirt wird und dass das gebildete Pseudojonon bei dem Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefelsaurem Natrium wiederum in bekannter und normaler Weise Jonon liefert. O. Doebner hat ferner die Aufmerksamkeit auf den für den Sachverständigen ohne Weiteres offenbaren Sachverhalt gelenkt, dass die alkalische Chlorkalklösung nicht als solche die Condensation von Citral und Aceton zu Pseudojonon bewirkt, sondern, bevor diese Reaction eintritt, in bekannter Weise und im Verlauf weniger Augenblicke von Aceton und dem gleichzeitig anwesenden Alkohol unter Bildung von Chloroform, Calciumchlorid und Calciumhydrat, welch' letzteres sich zum grösseren Theil in fester Form ausscheidet, zerlegt wird. Als condensirende Agentien für die Darstellung von Pseudojonon aus Citral und Aceton sind in dem D. R.-P. 73089 in erster Linie Erdalkalimetallhydrate empfohlen worden. O. Doebner weist zum Schluss darauf hin, dass bei der Chlorkalkcondensation die Vereinigung von Citral und Aceton zu Pseudojonon thatsächlich ebenfalls durch ein Erdalkalimetallhydrat, nämlich Calciumhydrat, bewirkt wird. Auch ich habe einige Versuche über die Wirkung von Clorkalklösung als Mittel zur alkalischen Condensation von Aceton mit Citral, bezw. mit dem in Lemongrasöl sich vorfindenden Citral zu Pseudojonon angestellt und kann die Doebner'schen Beobachtungen im vollen Umfange bestätigen.

Unterchlorigsaures Calcium wird in der wässrigen Chlorkalklösung durch Alkohol oder Aceton oder eine Mischung beider fast augenblicklich unter Bildung von Chloroform und Calciumhydrat zerstört, während diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht bemerkbar auf Citral oder Lemongrasöl einwirkt. Nach den auf meine Veranlassung angestellten titrimetrischen Versuchen enthielt eine gesättigte, wässrige, durch Alkohol oder Aceton oder eine Mischung beider zersetzte Chlorkalklösung von mineralischen Bestandtheilen ausser Chlorcalcium pro Liter 17.5—18.5 g Calciumhydrat im aufgeschwemmten und gelösten Zustande. Der von J. Ziegler[1]) empfohlene Zusatz von Cobaltnitrat hat entsprechend der dadurch veranlassten Zersetzung des Calciumhypochlorits eine geringe Verminderung des bei der Einwirkung von

[1]) loc. cit.

Alkohol und Aceton auf Chlorkalklösung erzeugten Calciumhydrats zur Folge. Bei dem von J. Ziegler empfohlenen Zusatz von 0.5 g Cobaltnitrat pro 1 Liter Chlorkalklösung fiel z. B. der Gehalt der durch Alkohol und Aceton zersetzten Chlorkalklösung an gelöstem und aufgeschwemmtem Calciumhydrat von 18.83 auf 17.76 g. Wendet man soviel Cobaltnitrat an, dass freies Calciumhydrat bei der durch Alkohol und Aceton bewirkten Zersetzung der Chlorkalklösung nicht mehr entsteht, oder zerstört man das gebildete Calciumhydrat, indem man es z. B. durch Einleiten von Kohlensäure vollständig in Calciumcarbonat umwandelt, so tritt in dem Reactionsgemisch eine Condensation zwischen Aceton und Citral, bezw. dem in dem angewandten Lemongrasöl befindlichen Citral nicht mehr ein.

Wenn man behufs Darstellung des sogen. Pseudoveilchenöls ein Gemenge aus Chlorkalklösung, Cobaltnitrat, Alkohol, Aceton und Lemongrasöl in den durch die oben citirten Patente der Firma Fr. Fritzsche & Co. vorgeschriebenen Verhältnissen längere Zeit erhitzt, so wird durch das bei der Zersetzung der Chlorkalklösung mittels Alkohol und Aceton erzeugte Calciumhydrat das gleichzeitig gebildete Chloroform grossentheils zu ameisensaurem Calcium und Chlorcalcium umgesetzt, und ausserdem werden dadurch die im angewandten Lemongrasöl vorhandenen Ester des Geraniols verseift. In Folge dessen vermindert sich der Gehalt des Reactionsgemisches an freiem Calciumhydrat. Bei einem bezüglichen Versuch wurde z. B. nach sechsstündigem Kochen ein Zurückgehen des Gehaltes der Mischung an freiem Calciumhydrat von 18.86 auf 3.31 g pro L angewandter Chlorkalklösung constatirt. In Lösung befanden sich reichliche Mengen von ameisensaurem Calcium wie auch Calciumsalze anderer organischer Säuren. Wenn man in dem vorstehend erwähnten Reactionsgemisch die Chlorkalklösung durch die äquivalente Menge sorgfältig bereiteter Kalkmilch ersetzt, so erfolgt die Condensation zwischen Citral und Aceton genau in gleicher Weise. In diesem Falle ist aber in der wässrigen Lösung, welche zurückbleibt, wenn man aus der Masse Alkohol, überschüssiges Aceton und die nicht in Reaction getretenen Bestandtheile des Lemongrasöls im Dampfstrom abdestillirt, Ameisensäure nicht nachzuweisen, woraus hervorgeht, dass die bei Anwendung von Chlorkalklösung gefundene Ameisensäure der erörterten Umsetzung zwischen Calciumhydrat und Chloroform entstammt.

Ich stelle hierunter den von J. Ziegler[1]) angegebenen Eigenschaften des Pseudoveilchenöls und des »Veilchenöls künstlich« die bekannten Eigenschaften des Pseudojonons und Jonons gegenüber.

---

[1]) loc. cit.

I.

| | Pseudoveilchenöl | Pseudojonon |
|---|---|---|
| Siedepunkt unter 12 mm Druck . . . . . | 155—170° | 143—145° |
| Volumgewicht bei 20° . . . . . | 0.898 | 0.9044 |
| Brechungsindex $n_D$ . . . . . | 1.537 | 1.5275 |
| Schmelzpunkt der am leichtesten isolirbaren Modification des Semicarbazons . . . . | 143° | 142°. |

II.

| | Veilchenöl künstlich | Jonon | |
|---|---|---|---|
| Siedepunkt . . . | unter 12 mm Druck 145—150° | unter 10 mm Druck 126—128° | |
| | unter Atmosphärendruck 760 mm 271—273° | unter Atmosphärendruck 755 mm 254—258° | |
| | bei 15° | bei 20° | |
| Volumgewicht . . . . . | 0.952 | 0.9351 | |
| Brechungsindex $n_D$ . . . . . | 1.512 | 1.507 | |
| | | von α-Jonon leicht isolirbare | von β-Jonon Modification |
| Schmelzpunkt des Semicarbazons | 142° | 138° | 148° |
| | | von α-Jonon zuerst ausfallend | von β-Jonon |
| Schmelzpunkt des *p*-Bromphenylhydrazons . . . . . | 146° | 142—143° | 115—116° |

In den citirten Patenten der Firma Franz Fritzsche & Co. ist als charakteristische Eigenschaft des »Pseudoveilchenöls« und des »Veilchenöls künstlich« die optische Activität dieser Präparate angegeben. Von diesen Eigenschaften ist in den bezüglichen Veröffentlichungen von J. Ziegler nicht mehr die Rede. Der genannte Autor dürfte sich inzwischen davon überzeugt haben, dass die optische Activität der obigen Präparate nicht länger als ein Grund ihrer Verschiedenheit von Pseudojonon und Jonon angeführt werden darf. Pseudojonon und Jonon sind chemische Substanzen, welche sowohl durch methodisches Aussieden als auch durch Abscheiden aus ihren Doppelverbindungen mit Natriumbisulfit und Regeneriren aus ihren Semicarbazonen, sowie, soweit Jonon in Betracht kommt, auch aus anderen Condensationsproducten dieses Ketons mit substituirten Ammoniaken isolirt worden sind. Ein Blick auf die in der vorstehenden Tabelle angeführten Siedepunkte des Pseudoveilchenöls und des »Veilchenöls künstlich« zeigt, dass beide Präparate directe Reactionsproducte und nicht methodisch ausgesiedete, chemische Substanzen darstellen.

Wenn man diesem Umstande Rechnung trägt und sich in's Gedächtniss zurückruft, dass die ungesättigten Ketone, Pseudojonon und Jonon, ebenso wie andere Körper, die doppelte Kohlenstoffbindungen

aufweisen, leicht in Polymere übergehen, bezw. verharzen und immer einen zu hohen Siedepunkt zeigen, so lange ihnen solche Verunreinigungen noch anhaften, wenn man die bei der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von auf verschiedenen Wegen gereinigtem Pseudojonon (diese Berichte 31, 844) und von auf verschiedenen Wegen gereinigtem Jonon (diese Berichte 31, 851) ermittelten Zahlen in Betracht zieht, welche unter sich ebenfalls geringe Abweichungen zeigen, wenn man fernerhin bedenkt, dass Jonon je nach der Art seiner Darstellung aus wechselnden Mengen der beiden Spielarten $\alpha$- und $\beta$-Jonon von etwas verschiedenen physikalischen Eigenschaften besteht, und wenn man schliesslich erwägt, dass die Schmelzpunktsbestimmung des für Jonon sehr charakteristischen, aber auch äusserst zersetzlichen $\alpha$-Jonon-*p*-bromphenylhydrazons gewisse Schwierigkeiten bietet (siehe den für diese Verbindung, diese Berichte 28, 1756, angegebenen Schmelzpunkt von 140—145°), so ergiebt sich mit Sicherheit, dass die von J. Ziegler ermittelten, in der obigen Tabelle angeführten Zahlenwerthe nicht die geringsten Anhaltspunkte für die von diesem Autor gemachte Annahme einer wesentlichen Verschiedenheit zwischen Pseudoveilchenöl und Pseudojonon, sowie zwischen »Veilchenöl künstlich« und Jonon bieten, sondern vielmehr als wesentlichen Bestandtheil des Pseudoveilchenöls Pseudojonon und als wesentlichen Bestandtheil des »Veilchenöls künstlich« Jonon anzeigen.

Um jeden Zweifel über diesen Sachverhalt zu beseitigen, habe ich genau nach den Angaben der citirten Patente von Fr. Fritzsche & Co. durch directe alkalische Condensation von Aceton mit dem im Lemongrasöl sich vorfindenden Citral unter Anwendung von Chlorkalklösung als alkalisches Condensationsmittel und unter Zusatz von Cobaltnitrat grössere Mengen des sogen. Pseudoveilchenöls darstellen und dieses, wie vorgeschrieben, durch Kochen mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefelsaurem Natrium in das sogen. »Veilchenöl künstlich« umwandeln lassen. In den erwähnten Patenten von Fr. Fritzsche & Co. ist als ein Ersatzmittel der Chlorkalklösung das alkalische Agens, Baryumsuperoxydhydrat, angeführt und sind als Ersatzmittel für saures schwefelsaures Natrium zur sauren Invertirung des Pseudoveilchenöls arsenige Säure und das bei dem Erwärmen mit organischen Substanzen unter Bildung von Salzsäure zerfallende Ferrichlorid, $Fe_2Cl_6$, angegeben. Auch die Wirkung dieser Agentien ist experimentell von mir geprüft worden.

Dabei hat sich herausgestellt, dass den Angaben in den Jononpatenten genau entsprechend[1]) ein Gemenge aus Citral und Aceton durch alkalische Condensation immer in Pseudojonon umgewandelt wird und dass letzteres bei saurer Invertirung stets Jonon liefert.

[1]) S. z. B. das D. R.-P. 73089.

Ich erörtere hierunter insbesondere die chemische Untersuchung der nach der Hauptvorschrift der Patente von Fr. Fritzsche & Co. (Alkalische Condensation mittels Chlorkalklösung unter Zusatz von Cobaltnitrat und saure Invertirung mittels Natriumhydrosulfat) dargestellten Präparate: »Pseudoveilchenöl« und »Veilchenöl künstlich.«

a) Pseudoveilchenöl.

Das direct gewonnene, durch methodisches Aussieden nicht weiter gereinigte Präparat stellt ein gelbliches Oel dar, welches unter 15 mm Druck bei 135 — 165° siedete und bei 20° ein Volumgewicht von 0.899 zeigte. Die optische Activität des Veilchenöls wird, wie hierunter dargethan ist, ausschliesslich von Fremdkörpern bedingt und zeigt, je nachdem man diese mehr oder weniger durch Destillation im Dampfstrome abgetrennt hat, entsprechende Schwankungen.

Das aus dem Pseudoveilchenöl in bekannter Weise dargestellte Semicarbazon zeigt die bekannten Eigenschaften des aus dem Pseudojonon erhältlichen Gemenges von Semicarbazonmodificationen. Durch Umkrystallisiren zuerst aus Benzol und Ligroïn und sodann aus Alkohol wurde daraus die bekannte bei 142° schmelzende Modification des Pseudojononsemicarbazons gewonnen, welche bei weiterem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändert.

$C_{14}H_{23}N_3O$. Ber. C 67.47, H 9.24, N 16.86.
Gef. » 67.55, » 9.62, » 17.18.

Durch Zersetzen der krystallisirten Semicarbazone mit alkoholischer Schwefelsäure wurde optisch inactives Pseudojonon erhalten, welches unter 13 mm Druck bei 145—147° siedete und bei 20° ein Volumgewicht von 0.8984 und einen Refractionsindex $n_D$ von 1.5335 zeigte.

Reines, optisch inactives Pseudojonon lässt sich aus dem Veilchenöl leicht auch gewinnen, indem man dasselbe mittels der Natriumbisulfitdoppelverbindung (siehe diese Berichte 31, 842) reinigt. Das gewonnene Pseudojonon siedete unter 15 mm bei 149 — 152°, hatte bei 20° ein Volumgewicht von 0.8975 und einen Brechungsindex $n_D$ von 1.537.

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.42.
Gef. » 80.77, » 10.43.

Das aus der Bisulfitdoppelverbindung abgeschiedene Pseudojonon lieferte das nämliche Gemenge von Semicarbazonen wie das Pseudoveilchenöl. Daraus ergiebt sich, dass Pseudojonon fertig gebildet im Pseudoveilchenöl sich vorfindet.

Um den wesentlichen Bestandtheil des Pseudoveilchenöls noch weiter als Pseudojonon zu kennzeichnen, wurde Pseudoveilchenöl auf die (diese Berichte 31, 848) beschriebene Weise 1. direct in $\beta$-Jonon und 2. in Jonen und Jonirigentricarbonsäure übergeführt.

Das aus dem Pseudoveilchenöl mittels concentrirter Schwefelsäure dargestellte β-Jonon (Ausbeute ca. 50 pCt.) wurde durch Umwandlung in das bei 148° constant schmelzende Semicarbazon als solches charakterisirt. Das betreffende Semicarbazon lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

$C_{14}H_{23}N_3O$. Ber. C 67.47, H 9.24, N 16.86.
Gef. » 67.36, » 9.60, » 17.02.

Das aus dem Pseudoveilchenöl durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor gewonnene rohe Jonen (Ausbeute ca. 50 pCt.) wurde durch Oxydation zuerst mit Kaliumpermanganat und sodann mit Chromsäure und Schwefelsäure in Jonirigentricarbonsäure übergeführt, welche nach Umwandlung in ihr Anhydroderivat bei 214° schmolz.

$C_{12}H_{12}O_6$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 57.08, » 5.10.

Durch die vorstehenden Versuche wird von Neuem der experimentelle Beweis erbracht, dass Pseudoveilchenöl im Wesentlichen aus Pseudojonon besteht.

b) »Veilchenöl künstlich.«

Das nach der Vorschrift der Patente von Fr. Fritzsche & Co. bereitete »Veilchenöl künstlich« siedete im rohen Zustande unter 15 mm Druck zwischen 130 — 150° unter Hinterlassung von 10 pCt. eines verharzten Rückstandes und hatte bei 20° ein Volumgewicht von 0.9301.

Bei methodischem Uebersieden liess sich dasselbe sofort in folgende Fractionen zerlegen:

| | Druck | Siedepunkt | Volumgewicht bei 20° | Procente |
|---|---|---|---|---|
| Fraction 1 . . . . | 15 mm | 131—135° | 0.9319 | 30 |
| » 2 . . . . | » | 135—140° | 0.9245 | 42 |
| » 3 . . . . | » | 140—150° | 0.9159 | 18 |
| Verharzter Rückstand | — | — | — | 10 |

Ich stelle diesen Zahlen diejenigen gegenüber, welche ich bei dem ersten Fractioniren einer im Handel vor dem gerichtlicherseits erfolgten, vorläufigen Verkaufsverbot bezogenen Probe des in der Fabrik von Fr. Fritzsche & Co. hergestellten Veilchenöls ermittelt habe:

| | Druck | Siedepunkt | Volumgewicht bei 20° | Procente |
|---|---|---|---|---|
| Fraction 1 . . . . | 15 mm | 132—135° | 0.9324 | 34 |
| » 2 . . . . | » | 135—140° | 0.9321 | 45 |
| » 3 . . . . | » | 140—148° | 0.9248 | 12 |
| Verharzter Rückstand | — | — | — | 8 |

Man ersieht alsbald, dass die bei einmaligem methodischem Sieden aus dem selbst hergestellten und dem im Handel bezogenen

Veilchenöl erhaltenen Fractionen sich im Allgemeinen entsprechen und dass weder das eine noch das andere Präparat ein chemisches Individuum darstellt. Das Sinken der Volumgewichte bei steigendem Siedepunkt in den obigen Tabellen zeigt an, dass den untersuchten Präparaten von Veilchenöl noch namhafte Mengen von unverändertem Pseudojonon anhaften. Dieses lässt sich durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge beseitigen, welche Pseudojonon schneller als Jonon verharzt. Eine so behandelte und danach im Dampfstrom übergesiedete Probe von »Veilchenöl künstlich« siedete unter 15 mm Druck bei 130—139° und hatte bei 17° ein Volumgewicht von 0.939, während eine gleich behandelte Probe von käuflichem Jonon unter 15 mm Druck bei 130—135° überging und bei 20° ein Volumgewicht von 0.9346 zeigte.

Bereits aus diesen Versuchsergebnissen folgt, dass der wesentliche Bestandtheil des Veilchenöls Jonon ist.

Dem durch blosses Fractioniren oder auf dem soeben besprochenen Wege aus dem »Veilchenöl künstlich« abgeschiedenen Jonon haften hartnäckig optisch active Beimengungen an, welche eine geringe Linksdrehung des Jonons bewirken.

Um Aufschluss über die Natur der drehenden Beimengungen des Veilchenöls zu erlangen, wurden die darin enthaltenen Ketone in Eisessiglösung mittels *p*-Bromphenylhydrazin in die entsprechenden *p*-Bromphenylhydrazone übergeführt. Das mit viel Wasser versetzte Reactionsgemisch wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, der bei dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Rückstand der Destillation im Dampfstrom unterworfen und dadurch eine Trennung der nicht flüchtigen *p*-Bromphenylhydrazone von den flüchtigen, von *p*-Bromphenylhydrazin nicht gebundenen Bestandtheilen des Veilchenöls bewerkstelligt. Aus 50 g Veilchenöl, welches im 1 dcm-Rohr ca. 2° nach links drehte, wurden auf diesem Wege ca. 6 g = 12 pCt. eines Oeles gewonnen, welches sich bei der Prüfung mit *p*-Bromphenylhydrazin und Semicarbazidchlorhydrat als völlig frei von Ketonen erwies und auch den charakteristischen Veilchengeruch nicht mehr besass. Das Oel siedete unter 18 mm Druck zwischen 130—145°, hatte bei 22° ein Volumgewicht von 0.949 und zeigte im 1 dcm-Rohr eine Linksdrehung von 13° 45'.

Bei der Elementaranalyse des Oeles wurden die folgenden Zahlen erhalten, welchen ich die für ein Keton von der Formel $C_{13}H_{20}O$ und einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ berechneten Werthe gegenüberstelle:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{20}O$. | Ber. | C 81.25, | H 10.42. |
| $C_{10}H_{16}$. | Ber. | » 88.24, | » 11.76. |
| | Gef. | » 87.98, | » 10.78. |

Diese Zahlen zeigen an, dass das obige Oel fast ausschliesslich aus optisch activen Terpenen besteht.

Der ermittelten Linksdrehung von 6 g dieses aus 50 g Veilchenöl isolirten Oeles entspricht eine Linksdrehung des Veilchenöls von 1° 39', während das geprüfte Veilchenöl thatsächlich eine Linksdrehung von ca. 2° zeigte. Wenn man die unvermeidlichen Verluste bei der Isolirung der optisch activen Terpene berücksichtigt, so ist es klar, dass diese allein die optische Activität des Veilchenöls veranlassen.

Jonon lässt sich aus seinen *p*-Bromphenylhydrazonen nicht so leicht und vollständig wie aus seinen Semicarbazonen regeneriren, welch' letztere sich andererseits nicht so gut zur Isolirung der neben Jonon im Veilchenöl vorhandenen Substanzen eignen, da geringe Antheile derselben durch strömenden Wasserdampf unter Rückbildung von Jonon zerlegt werden.

Um aus dem Veilchenöl die vorhandenen Ketone abzuscheiden und zu kennzeichnen, habe ich mich daher der Semicarbazone bedient. Zu dem Ende wurden 50 g »Veilchenöl künstlich« mit 40 g Semicarbazidchlorhydrat und 60 g Natriumacetat in verdünntem Alkohol gelöst. Nach 24 Stunden wurde das mit viel Wasser versetzte Reactionsgemisch ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen. Bei der Behandlung des beim Abdestilliren des Aethers erhaltenen Rückstandes mit strömendem Wasserdampf gingen 11 g = 22 pCt. eines von Jonon nicht völlig freien Oeles über, welches unter 18 mm Druck bei 130—145° siedete, bei 22° ein Volumgewicht von 0.942 zeigte, im 1 dcm-Rohr die Ebene des polarisirten Lichtstrahls um 10° 40' nach links ablenkte und, wie schon diese Zahlen zeigen, die Gesammtmenge der im Veilchenöl noch vorhandenen, optisch activen Terpene enthielt.

Die im Destillirkolben zurückgebliebenen öligen Semicarbazone wurden mit alkoholischer Schwefelsäure gespalten, wobei ein optisch völlig inactives Gemisch aus Jonon und Pseudojonon erhalten wurde (Ausbeute 60 pCt. vom Gewicht des angewandten Veilchenöls). Nach der Zerstörung des darin befindlichen Pseudojonons mittels alkoholischer Kalilauge und dem Ueberdestilliren des unzersetzt gebliebenen Ketons in einem starken Dampfstrom resultirte nahezu reines Jonon, welches unter 15 mm Druck bei 130—138° siedete, bei 20° ein Volumgewicht von 0.938 und einen Brechungsindex $n_D$ von 1.5075 zeigte.

Die Abscheidung des optisch inactiven Gemisches von Jonon und Pseudojonon aus dem Veilchenöl kann mit gleichem Erfolg auch mit Hülfe von Natriumbisulfit (siehe diese Berichte 31, 851) geschehen.

Um Jonon als wesentlichen Bestandtheil des Veilchenöls noch weiter zu kennzeichnen, habe ich direct im Veilchenöl α-Jonon und

β-Jonon nachgewiesen und schliesslich den aus Veilchenöl in bekannter Weise hergestellten Kohlenwasserstoff Jonen zu Jonirigentricarbonsäure aboxydirt.

α-Jonon lässt sich am schnellsten aus dem Veilchenöl in Form seines bei 142—143° schmelzenden *p*-Bromphenylhydrazons abscheiden. Zu dem Ende wurde Veilchenöl in der sechsfachen Menge Eisessig gelöst und mit einer concentrirten Lösung von überschüssigem *p*-Bromphenylhydrazin in Eisessig versetzt. Die im Verlauf von einer halben Stunde abgeschiedenen Krystalle wurden mit wenig Eisessig gewaschen und durch Aufstreichen auf eine Thonplatte schnell bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die zweimal aus Ligroïn und sodann aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei 142—143° und zeigte die charakteristischen Formen des α-Jonon-*p*-bromphenylhydrazons. Ihre Identität mit dieser Verbindung wurde durch krystallographische Messungen und die optische Krystalluntersuchung bestätigt.

$C_{19}H_{25}N_2Br$. Ber. C 63.16, H 6.92, Br 22.16.
Gef. » 62.72, » 6.86, » 22.12.

Die Anwesenheit von β-Jonon im Veilchenöl lässt sich am schnellsten und einfachsten durch Abscheidung des bei 148° schmelzenden, eigenartigen β-Jononsemicarbazons aus dem Veilchenöl darthun. Veilchenöl enthält ausser optisch activen Terpenen neben α- und β-Jonon auch noch Pseudojonon, welches das Auskrystallisiren der Semicarbazone von α- und β-Jonon ungemein beeinträchtigt. Es empfiehlt sich daher, das Pseudojonon durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zu zersetzen und die übrigen Bestandtheile des Veilchenöls von dem verharzten Pseudojonon durch Destillation in einem starken Dampfstrom zu trennen, bevor man die Semicarbazidprobe auf β-Jonon anstellt.

Das so behandelte Veilchenöl lieferte ein Gemenge von Semicarbazonen, welches nach dem Auskrystallisiren aus stark abgekühltem Ligroïn um 115° schmolz und aus welchem durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol das constant bei 148° schmelzende β-Jononsemicarbazon isolirt werden konnte.

$C_{14}H_{23}N_3O$. Ber. C 67.47, H 9.24, N 16.86.
Gef. » 67.35, » 9.59, » 17.23.

Jonenprobe. 50 g Veilchenöl lieferte nach fünfzehnstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor ca. 20 g rohes Jonen, welches mit Kaliumpermanganat und sodann mit Chromsäuregemisch oxydirt wurde. Dabei entstand in reichlichen Mengen Jonirigentricarbonsäure, welche nach Umwandlung in ihr Anhydroderivat bei 214° schmolz.

Durch die beschriebenen Versuche ist Jonon nochmals als wesentlichster Bestandtheil des »Veilchenöls künstlich« nachgewiesen worden.

Aus den in dieser Mittheilung constatirten Thatsachen erhellt, dass die von J. Ziegler bemängelten Veröffentlichungen über die Veilchenketone ausreichende Unterlagen und Handhaben zur Beurtheilung und zum sicheren Erkennen der Bildungsweisen und der chemischen Natur des sogenannten Pseudoveilchenöls und des »Veilchenöls künstlich« bieten und in diesem Sinne volles Licht über die von J. Ziegler gemachten Beobachtungen verbreiten. Es geht daraus von Neuem hervor, dass J. Ziegler aus denselben Ausgangsmaterialien, Citral und Aceton, mittels der gleichen chemischen Processe, zuerst alkalische Condensation und sodann saure Inventirung, die nämlichen Producte, Pseudojonon und Jonon, erzeugt, wie es in dem durch das D. R.-P. 73089 und die bezügliche Abhandlung über das Veilchenaroma[1]) zuerst bekannt gewordenen Verfahren geschieht.

Ich bin Hrn. Dr. R. Schmidt, welcher mich bei Ausführung der beschriebenen Versuche unterstützt hat, zu bestem Danke verpflichtet.

[1]) F. Tiemann und Paul Krüger, loc. cit.

## Berichtigungen.

Jahrg. 31, Heft 11, S. 1678, in der Fussnote lies: »organischen« statt »anorganischen«.

Jahrg. 31, Heft 11, S. 1680, Z. 10 v. o. lies: »$C_{18}H_{13}N_3O_7$« statt »$C_{18}H_{13}NO_7$«.

Jahrg. 31, Heft 12, S. 1891, Z. 21 v. o. lies: »240—260°« statt »140—160°«.

Jahrg. 31, Heft 12, S. 1892, Z. 11 v. o. lies: »Es unterschied sich davon auch nicht mehr wie das rohe Keton durch optische Activität, vielmehr erwies es sich als optisch inactiv« statt »Es unterschied sich davon nur durch seine optische Activität«.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.